

PHD ÉRTEKEZÉS

**SZÉN NANOCSSÖVEK KATALITIKUS, OPTIMALIZÁLT
SZINTÉZISE, TISZTÍTÁSA ÉS MÓDOSÍTÁSA**

SISKA ANDREA

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
ALKALMAZOTT ÉS KÖRNYEZETI KÉMIAI TANSZÉK
SZEGED**

2001

Témavezetők:

Dr. Hernádi Klára

Dr. Kónya Zoltán

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés
2. Irodalmi előzmények
 - 2.1. A szénszálak
 - 2.1.1. Szénszálak képződésének mechanizmusa
 - 2.1.2. Szénszálak előállítása és hasznosítása
 - 2.2. Szén nanocsövek
 - 2.2.1. A szén nanocsövek tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei
 - 2.2.2. A szén nanocsövek előállítása
 - 2.2.2.1. Többfalú szén nanocsövek katalitikus előállítása
 - 2.2.2.2. Egyfalú szén nanocsövek katalitikus előállítása
 - 2.2.2.3. Különleges nanocső szintézismódszerek
 - 2.2.3. A szén nanocsövek tisztítása és módosítása
 - 2.2.4. A szén nanocsövek képződési mechanizmusa
3. Célkitűzés
4. Kísérleti rész
 - 4.1. Felhasznált anyagok
 - 4.2. Katalizátor előállítás
 - 4.2.1. Impregnálás
 - 4.2.2. Nedves őrlés
 - 4.2.3. Ionadszorpció
 - 4.3. Szén nanocső szintézis
 - 4.3.1. Fizikai és kémiai módszer kombinálása szén nanocső előállítására
 - 4.4. Tisztítás
 - 4.4.1. A katalizátor eltávolítása lúggoldattal
 - 4.4.2. A katalizátor eltávolítása hidrogén-fluorid oldattal
 - 4.4.3. Amorf szén eltávolítása
 - 4.5. Őrlés
 - 4.6. Vizsgálati módszerek
 - 4.6.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)
 - 4.6.2. Röntgendiffraktometria (XRD)
 - 4.6.3. Gázkromatográfia
 - 4.6.4. Termikus analízis (TG)
 - 4.6.5. Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS)
 - 4.6.6. Fajlagos felület és pórusméret-eloszlás meghatározása
5. Eredmények és értékelésük
 - 5.1. Katalizátor-hordozók hatásának vizsgálata
 - 5.1.1. Szilícium-tartalmú katalizátor-hordozók
 - 5.1.1.1. Zeolit hordozók
 - 5.1.1.2. MCM szerkezetű hordozók
 - 5.1.1.3. SiO₂ hordozó
 - 5.1.2. Egyéb katalizátor-hordozók
 - 5.1.2.1. CaCO₃ és MgO hordozók
 - 5.1.2.2. Al₂O₃ és Al(OH)₃ hordozók
 - 5.2. A szén nanocső szintézis optimalizálása

- 5.2.1. Különböző reaktánsok a szén nanocső szintézisében
- 5.2.2. A reakcióparaméterek hatása a szén nanocső szintézisére
- 5.3. Fizikai és kémiai módszer kombinálása szén nanocső előállítására
- 5.4. A fémek oxidációs állapotának változása hordozós katalizátoron
 - 5.4.1. Fe/Al(OH)₃ katalizátor vizsgálata
 - 5.4.2. Co/Al(OH)₃ katalizátor vizsgálata
 - 5.4.3. Co,Fe/Al(OH)₃ katalizátor vizsgálata
 - 5.4.4. Kiegészítő TEM vizsgálatok
- 5.5. A szén nanocső tisztítása
 - 5.5.1. Az amorf szén eltávolítása különböző oxidációs eljárásokkal
 - 5.5.2. A Co,Fe/Al(OH)₃ katalizátorral nyert minta tisztítása
- 5.6. A szén nanocső aprítása

1. Bevezetés

A XX. század óriási változásokat hozott az emberiség életébe és a tudományos ismeretek bővülésével ez a változás még drasztikusabb lett. Az egyik kiemelkedő ágazat a vegyipar, amely számos, fontos anyag előállításáról gondoskodik. Minden széntartalmú anyagot feldolgozó katalitikus eljárással dolgozó ipari technológiánál nagy gondot jelent a katalizátor deaktiválódása, melyet a lerakódó szén okoz. A katalizátor deaktiválódásán túl ez a lerakódás a reaktor eltömődéséhez is vezethet. Ebből a szempontból különösen a szálszerű szén képződése kedvezőtlen.

A katalitikus folyamatok kutatásában gazdasági és biztonsági szempontok miatt komoly vizsgálatok folytak a katalizátor deaktiválódásának megelőzésére, majd a szénszálak növekedési mechanizmusának felderítésére és az anyag tulajdonságainak mérésére. A katalitikus úton növesztett szénszálak újonnan megismert tulajdonságai miatt megindult a kutatók érdeklődése az előállítás optimalizálására és a lehetséges alkalmazási területek feltárására is.

A fullerének felfedezésével [1] a szénkémia tudománya új lendületet vett. A fullerének vizsgálata nyomán jutottak el a kutatók a szén nanocsövek felfedezéséhez [2].

A szén nanocsövek kivételes tulajdonságaiknak köszönhetően olyan területeken nyerhetnek alkalmazást, mint az elektronika, a katalízis, a polimerkémia stb. A lehetséges használati körök meghatározásához nemcsak elméleti számításokra, hanem gyakorlati mérésekre is szükség van, ami viszont maga után vonja az előállítási módszerek fejlesztését.

Az előállításon túl meg kell oldani a tisztítás kérdését is, mert a tisztaság meghatározó tényező az elektronikai alkalmazásban. Egyes használati lehetőségeknél, mint például a polimerkémianál fontos, hogy megváltoztassák a szén nanocsövek néhány tulajdonságát. Ez az igény vezet el a különböző módosító eljárások kifejlesztéséhez.

A Szegei Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéke 1995-ben kapcsolódott be a szén nanocsövek vizsgálatába, pontosabban azok katalitikus előállításának, tisztításának és módosításának témájába. Jelen dolgozatban is ezekkel a területekkel foglalkozunk, ahol még ma is sok megválaszolatlan kérdés és megoldatlan feladat kínálkozik.

2. Irodalmi előzmények

A szén a természetben az elemi állapot mellett sokféle formában fordul elő, mert négy vegyértékelektronja változatos kapcsolódást tesz lehetővé önmagán kívül sok más elem atomjaival is.

A nyolcvanas évek közepéig két allotróp módosulata volt ismert: a gyémánt és a grafit. A gyémántban az egymástól egyenlő távolságban lévő erős sp^3 kötésekkel kapcsolódó szénatomok tetraéderesen helyezkednek el. Az így kialakított kompakt háromdimenziós szerkezet a természetben található legkeményebb anyaggá teszi a gyémántot. A grafitot viszont olyan szénatomokból álló kétdimenziós lapok alkotják, amelyben az atomok sp^2 kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. Atomonként egy elektron delokalizált π -kötésben vesz részt, ezért a grafit tulajdonságai lényeges különbségeket mutatnak a gyémántéhoz képest.

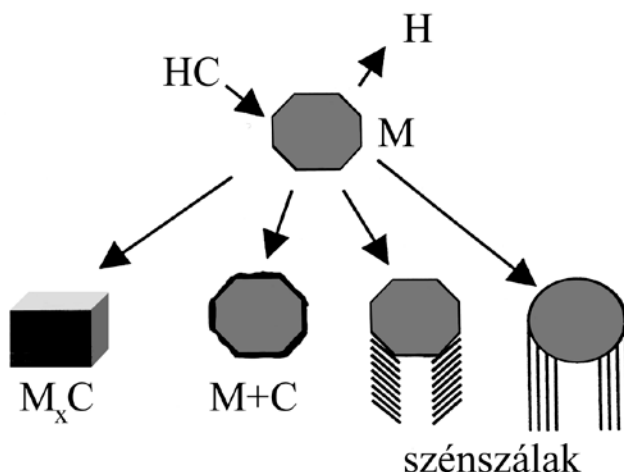
1985-ben a harmadik allotróp módosulatként elfogadott fullerén felfedezésével új fejezetet kellett írni a szén történetéhez [1]. Az említett módosulatok mellett ismertek amorf szénformák is (korom, csontszén stb.), amelyek további változatosságot biztosítanak a szénkémiaiában.

2.1. A szénszálak

A szénhidrogének átmenetifémeken történő bomlásuk során fokozatosan elveszítik hidrogénjeiket. A kiváló szén számára több út áll rendelkezésre. A fémmel karbidot képezhet, amely bizonyos reakciókban köztitermék [3-4]. A szén elzárhatja a fémrészecskét a további reakcióktól, illetve másik lehetőség lehet, hogy különböző morfológiájú szénformák, pl. szénszálak alakulnak ki (**1. ábra**). Leírták, hogy a stabil karbidfázis kialakulása versenytársa a szénszál növekedésének, ezért azok az elemek, amelyek stabil karbidot képeznek, nem alkalmazhatók a szénszálak előállítására [5].

A szénszálak első említését egy 1889-ben bejelentett amerikai szabadalomban találtuk meg, amelyben leírták, hogy metán és hidrogén forró vasfelületen lejátszódó reakciója nyomán 20 μm átmérőjű szénszálak képződtek [6]. Elektronmikroszkóp hiányában a külső megjelenési formán kívül mást nem tudtak mondani a szerkezetről, de

már maga a szabadalom ennek a szénformának az előállításáról szól, mintegy előre vetítve azt, hogy a XX. században külön ipara lesz ennek az anyagnak.



1. ábra Szénhidrogén bontása fémrészecskén (M)

A széntartalmú anyagokat feldolgozó technológiák már a kezdetektől szembesülni kényszerültek azzal a problémával, amelyet a folyamatok során képződő szénlerakódások okoznak. Mint említettük, vannak reakciók, amelyekben a felületen megjelenő karbidos típusú szén hasznos köztitermék, ám ennek egy része reakció közben inaktív felületi szénné alakulhat, amit más felületi szénformákkal együtt károsnak tekintenek.

Az elektronmikroszkóp felfedezésével és elterjedésével a kémiának ezen a területén az 50-es évek után történt nagy változás. 1953-ban Davis és munkatársai leírták, hogy szén-monoxid diszproporcionálódása során 10-200 nm átmérőjű fűregyszerű szénforma képződött a reaktor falát borító tűzálló téglán, amely magába a téglá anyagába is behatolt, így valószínűleg felelős a téglá széteséséért [7].

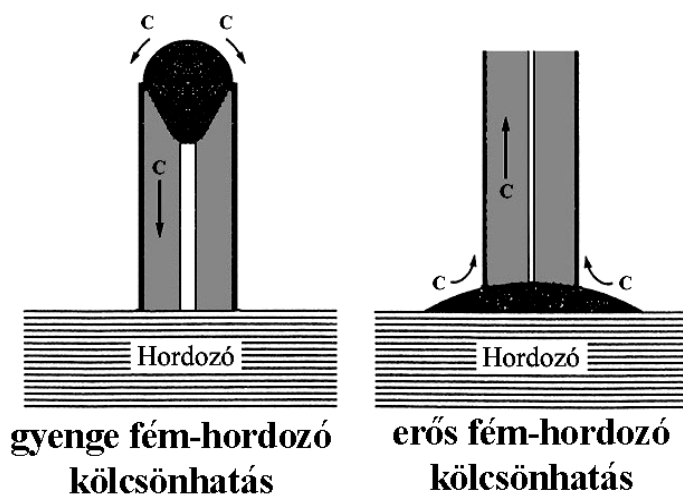
2.1.1. Szénszálak képződésének mechanizmusa

A kutatói törekvés az ipar nyomására igyekezett visszaszorítani a szénszálak létrejöttét [8-10], amelyben fontos lépés a képződés és a növekedés mechanizmusának felderítése, amit a szálak szerkezetű szén esetén széleskörűen meg is tettek [11-15].

Baker és munkatársai a folyamat szempontjából sebességmeghatározó lépésnek a fémrészecskén keresztül történő széndiffúziót tekintették, amelyet a megfigyeléseken túl a szálnövekedés és a szén diffúzió (Ni, Fe, Co, V és Cr fémek esetén) mért aktiválási

energiája közötti egyezés támasztott alá [16]. A széndiffúzió hajtóereje az a hőmérséklet gradiens, ami a gáztér felé eső felületen történő exoterm szénhidrogénbontás és a hordozó felületével kapcsolatban álló hátsó felületen lezajló endoterm szénlerakódás nyomán keletkezik. A külső felületen összegyűlt széntöbbletet a felületi diffúzió szállítja körbe a részecske külső felszíne mentén, így alakítja ki a szál grafitkérgét [17].

A növekedés mechanizmusának szempontjából a fém és a hordozó közötti kölcsönhatás szintén fontos tényező, mert ez módosítja a fémrészecske külső felületének kristálytani orientációját, és ezzel erősen befolyásolja a katalizátorok aktivitását és szelektivitását [18-19]. A kölcsönhatás erősségétől függően Baker két lehetséges utat írt le a szénszál növekedésére, de mindkét esetben a kritikus pont a szén oldhatósága és diffúziója a fémbe [17]. Erős kölcsönhatás esetén a szénszál úgymond kibukkan a fémrészecskéből, míg gyenge kapcsolat mellett a szénszál maga előtt tolja a fémrészecskét, így az távolodik a hordozó felületétől (2. ábra).

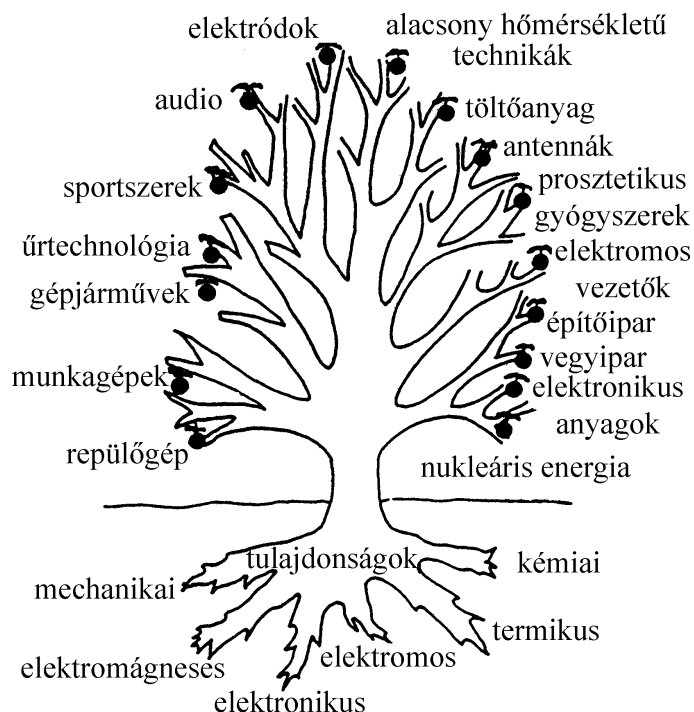


2. ábra A katalizátor és a hordozó közötti kölcsönhatás [17]

2.1.2. Szénszálak előállítása és hasznosítása

A szénszálak megismert előnyös tulajdonságait ma már számos területen hasznosítják. A szénszálak ipari méretekben való előállítása különböző polimerek (főként poli-akril-nitril - PAN, rayon) bontásával történik [20-21]. A katalitikus eljárások esetén a jól diszpergált fémrészecskéken (Ni, Co vagy Fe) szénhidrogénbontással előállított szénszálak mechanikai tulajdonságai lényegesen jobbak, mint a hagyományos PAN alapú szénszálaké [22]. Ismert összefoglaló elnevezésük a gőzfázisból növesztett szénszál

(Vapour-Grown Carbon Fiber-VGCF), amely hasonló, ám részleteiben különböző előállítási módon képződött szénszálat takar. A szerkezetből eredő egyedülálló tulajdonságok miatt számos alkalmazási területen kerül(het)nek alkalmazásra ezek az anyagok (3. ábra).



3. ábra A szénszálak felhasználhatósága [22]

A mechanikai tulajdonságokból eredő hasznosítási lehetőségeken túl (pl. polimerek töltőanyagaként) a szénszálak elektromos és adszorpciós sajátságait is kihasználják. Az elektromos tulajdonságok kiaknázásának egyik területe az elektrokémia, pontosabban elem rendszerekben, pl. Li-ion elemekben grafitral keverve használják fel őket [23]. A komplex kationok adszorpciójának vizsgálata elhanyagolható jelentőségű a dollár milliókkal támogatott hidrogéntárolási kapacitás kutatása mellett [24]. Chambers első adszorpciós kísérlete során, amelyet azóta sem sikerült reprodukálni, a hidrogén/szén atomarány 10,6-nek adódott [25]. A terület, mint jövőbeli energiatárolási lehetőség, még vizsgálat alatt áll.

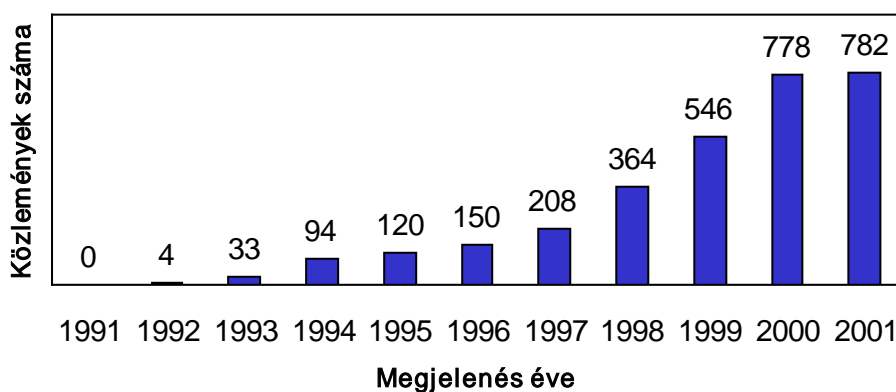
A szénszálak a fent említett területek mellett a katalízisben is felhasználhatók, mint katalizátor-hordozók [26].

2.2. Szén nanocsövek

A fullerének létének első kísérleti bizonyítékai [1] és néhány év múlva az azt követő szintézismódszer kidolgozása [27] a 90-es évek elején új lendületet adott a szénkémianak. Ezek a kutatások vezettek el a szén nanocsövek felfedezéséhez.

100 torr nyomású inert atmoszférában (He) két szénelektrod között húzott ív olyan kormot eredményezett, amelyben fullerének voltak. Az eljárás során az egyik elektród fogyott, míg a másikon egy felületi réteg alakult ki (1 mm/perc sebességgel). A képződmény transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatával találta meg Iijima a szén nanocsöveket. Ezek a csövek szabályos hatszögekből álló koncentrikus hengerpalástokból álltak, melyeket mindkét végükön ötszögeket is tartalmazó félfullerének zártak le; a külső átmérő 2-20 nm, a belső 1-3 nm, a csövek hossza több mint 1 μm volt, és a csavarjelleg (helicitás) atomi szinten jelenik meg a szénatomok elrendeződésében [2].

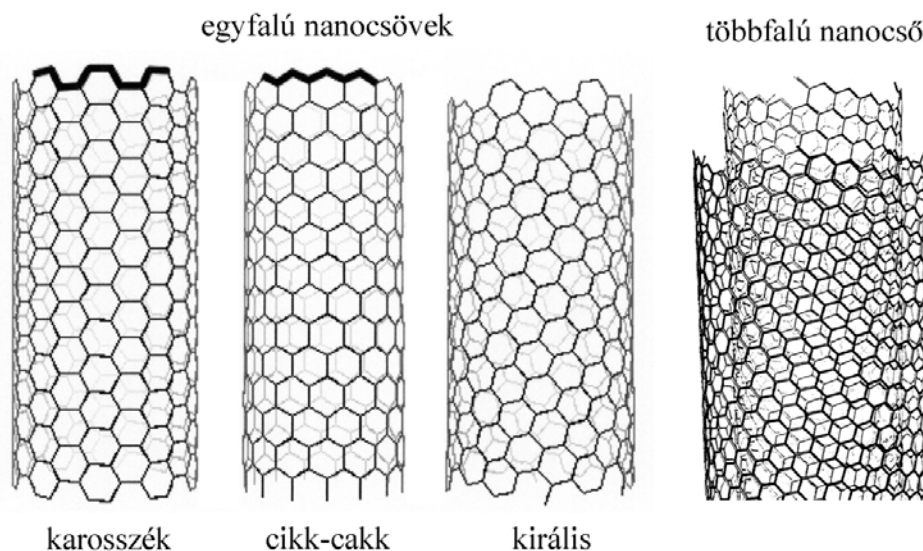
Boehm pedig azt állítja, hogy 1972 áprilisában készített olyan TEM képeket, amelyek a szén nanocső első megfigyelésének felelnek meg [28]. Ez a megfigyelés tehát korábban született, mint Iijima 1991-es cikke, és biztosan találni az irodalomban további leírásokat, amelyek megfelelnek a szén nanocső ma elfogadott leírásának, de akkoriban még elsiklott a tudományos érdeklődés felettük. A felfedezés óta viszont az erőteljesen gyarapodó irodalom jelzi az érdeklődés intenzitását (**4. ábra**).



4. ábra A szén nanocső témájában írt közlemények száma a felfedezéstől 2001. október 12-ig (Web of Science)

A szén nanocsövek falában minden egyes szénatom 3 szomszédos szénatommal sp^2 hibridkötésen keresztül kapcsolódik össze. A szén nanocsövek hossza az átmérőhöz képest olyan nagy, hogy azok elektrosztatikai szempontból egydimenziós szerkezetnek tekinthetők. Egy szén nanocső egy vagy több hengeres héjból épülhet fel. Az egyfalúaknál a hatszögek elhelyezkedése alapján megkülönböztetünk szék, cikcakk és királis szerkezetet. A

többsfalúak esetén ez a csoporosítás nem vezet eredményre, mert a falak eltérő konfigurációjúak (**5. ábra**).



5. ábra Különböző kiralitású egyfalú és egy kétfalú nanocső grafikája

A többsfalú szén nanocsövekben a belső rétegek távolsága ($\geq 3,4 \text{ \AA}$) közel van a grafitot alkotó lapok távolságának értékéhez ($3,35 \text{ \AA}$). Külső terhelés hiányában a szén nanocsövek egyenesek, kivéve akkor, ha a hexagonális hálózatban olyan széngyűrűk találhatók, amelyek 6 helyett 5, 7 vagy 8 szénatomot tartalmaznak, így a helyi torzulások miatt a rendszer a hengeres forma helyett egy poligonálisabb szerkezetet vesz fel [29].

A szén nanocsöveket tekintve felmerül a kérdés, hogy hogyan különböztethetők meg a szénszáaktól. A definiálás legelfogadottabb módja az átmérő szerinti osztályozás, amely szerint van nanocső ($\leq 30 \text{ nm}$), nanoszál ($\sim 30\text{-}150 \text{ nm}$), szubmikronos VGCF ($\sim 0,1 \text{ }\mu\text{m}$) és VGCF ($\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$).

2.2.1. A szén nanocsövek tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei

A szerkezet erősen befolyásolja a szén nanocső tulajdonságait. Elöljáróban meg kell említeni, hogy az egy- és többsfalú szén nanocsövek elméleti kutatása eltérő szinten tart, aminek az az oka, hogy az egyfalúak szerkezete jóval egyszerűbb, így számítógéppel is

könnyebben modellezhetők. A többfalú szén nanocsövek esetén viszont számolni kell a falak közötti kölcsönhatással, ami erősen befolyásolja a tulajdonságaikat, ezért jelenleg maximum két fallal rendelkező szén nanocső modellezése lehetséges. A falak számától függetlenül használható fontos vizsgálati módszer a pásztázó (SEM) és a már említett transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), amelyekkel információ szerezhető a nanocsövek képződéséről, alakjáról, szerkezetéről és tisztaságáról.

A szén nanocsövekre jellemző páratlan rugalmasság, nyújtószilárdság és termikus stabilitás olyan tulajdonságok, amelyek alkalmassá tehetik őket arra, hogy kiváltsák a szénszálakat, mint polimer töltőanyagot. Ezt az alkalmazási lehetőséget segítik elő különböző módosítási eljárások, mint az egyfalú csövek feldarabolása és funkciós csoportokkal való ellátása [30].

A szén nanocsöveket nemcsak mechanikai, hanem az elektromos sajátságai is érdekessé teszik a különböző irányú vizsgálatokra, amelyeket olyan ipari vállalatoknál végeznek, mint pl. a General Electric. A szén nanocsövek elektromos tulajdonságainak felderítésére legalkalmasabb módszerrel, a pásztázó alagútmikroszkópiával (STM) fontos információk nyerhetők [31]. Az elektromos tulajdonságok vizsgálatánál is külön kell választani az egy-, illetve a többfalú szén nanocsövek tárgyalását. Az elméleti számítások rámutattak arra, hogy a szokatlan elektromos tulajdonságok függenek az átmérőtől és a helicitástól [32]. Az egyfalú szén nanocsövek egyharmada fémes vezető, azaz a nanocső a megfelelő átmérőt és helicitást egyesíti és így tartalmazza a speciális Fermi-pontot a megengedett állapotok egy részében. (A fizikusok Fermi-pontnak nevezik azt a sajátos elektron állapotot, amely a grafit számára a vezetést biztosítja.) Ezek a csövek igazi fémes nanohuzalnak tekinthetők. A maradék kétharmad csőtípus félvezető. Ez azt jelenti, mint a szilícium esetében is, hogy nem vezetnek könnyen áramot, azaz az elektronoknak fényből vagy elektromos térből származó energiára van szükségük ahhoz, hogy átugorjanak az első elérhető vezetési állapotba. A szükséges energia a két szint közötti távolságtól függ. Ez az energiasáv lehet közel nulla, ami a fémes állapotnak felel meg, vagy olyan széles, mint a szilíciumnál, illetve felvehet a kettő közötti értéket is [33]. A konfigurációt tekintve a szék vezető, a cikcakk és a királis pedig az átmérőtől, illetve a helicitástól függően széles vagy keskeny tiltottsávú félvezető lehet.

Az értekezés végén elhelyezett fülben található ábra segítséget nyújt a különböző konfigurációkhoz tartozó elektromos tulajdonság megállapításához. A hatszögben elhelyezett jelölést ráhajtván a **0** kezdőpontra az n, m számpárral jelölt lehetséges vektorok

jelzik a létrehozott szén nanocső modell különböző konfigurációit: $n,0$: cikk-cakk, n,n : szélek, n,m : királis ($n \neq m$ és $m \neq 0$). Az adott konfigurációnak megfelelő elektromos tulajdonságok: \bullet : fémes, \blacktriangle : keskeny tiltotsávú félvezető és \triangle : széles sávú félvezető [34]. A szén nanocső átmérőjének növelésével az energiasáv fokozatosan keskenyebbé válik, végül pedig amint a cső görbülete nagyon kicsi lesz, mindenféle szerkezetű egyfalú cső elektromos tulajdonsága a grafithoz hasonlít [34].

A többfalú szén nanocsöveknél nem ennyire egyszerű az elektromos tulajdonság meghatározása. Kezdetben úgy vélték, hogy a falak közötti kölcsönhatás olyan kicsi, hogy az nem befolyásolja számottevően az egyes falak tulajdonságait, és ezt a feltevést a rögzített geometriájú kétfalú nanocsövek esetén végzett számítások alá is támasztották [35]. Charlier azt mutatta ki, hogy a nyitott végű kétfalú csövek falai egymáshoz képest el tudnak fordulni, hogy eljussanak a falak közötti energetikailag legkedvezőbb kölcsönhatáshoz [36]. Ma a legtöbb kutató egyetért abban, hogy a többfalú szén nanocsövekben a falak foroghatnak, és a falak relatív elhelyezkedése szabja meg az elektromos tulajdonságokat.

Az elektromos tulajdonságokat kihasználva alkalmazási lehetőség lehet a téremissziós csúcsként való felhasználás. Saito és munkatársai kifejlesztettek egy nanocső téremitterrel ellátott katódsugár csövet, amely közönséges világító elem lehet óriási szabadtéri kijelzők számára [37]. További érdekes alkalmazási lehetőségek: a molekuláris elektronika [38], vagy a molekulaszűrő membránok területe [39]. Az atomerő mikroszkópnál (AFM) használt hagyományos tűvel csak a minta szerkezetéről és geometriájáról nyerhető információ, míg a kémiai erő mikroszkóp (CFM) esetében alkalmazott funkcionizált egyfalú szén nanocsővel, mint tűvel a vizsgált minta kötéseiről, reaktivitásáról és funkciós csoportjairól lehet kémiai ismereteket szerezni [40-41].

Az elektromos és mechanikai sajátságai mellett a szén nanocsövek egy másik jellemzője, a belső üreg léte is érdekes lehetőségeket kínál: a nanoméretű cső, ez az egy dimenziós üreg a nanotudomány kísérleteihez biztosíthat teret. Másrészt a csöveket meg lehet tölteni fémekkel, ami kiszélesítheti a lehetséges alkalmazások körét: lehet katalizátor vagy katalizátor-hordozó, kompozit, nanohuzal (nanowire).

A tudományos kutatások során eljutottak oda, hogy a kapilláráktívitás kihasználásán alapuló eljárásokon túl *in situ* szintézissel is előállíthatók átmeneti fémekkel és lantanoidákkal töltött szén nanocsövek [42-43]. Grobert és munkatársai benzolban oldott $\text{NiCp}_2/\text{FeCp}_2$ (Cp =ciklopentadienil) keveréket 800°C -on pirolizálva fémötvözetrel

(Fe₆₅Ni₃₅, Invar) töltötték meg a szén nanocsövek belső üregét [44]. A fémmel való megtöltéshez ismertek még egyéb egy- [45], illetve kétlépéses eljárások is [46].

A szén nanocsövek belső üregét nemcsak fémmel, hanem a már említett hidrogénnel is meg lehet tölteni, amelyet fokozatosan vissza lehet nyerni, mint hatékony, bár nem olcsó üzemanyagot. Az alkalmazás gátja a mai napig az, hogy kb. 6,5 % hidrogén vihető be, amely nem elegendő az üzemanyagcella gazdaságos működtetéséhez [33]. Bár intenzív kutatások folynak a témakörben, ám az utóbbi időben rendre jelennek meg olyan vizsgálati eredmények, amelyek szerint nem, vagy alig lehet hidrogént tárolni szén nanocsövekben.

A többfalú szén nanocsöveket a legújabb eredmények szerint fel lehet használni a káros dioxinok megkötésére. Az égetőművek füstgáztisztítóiban elterjedten alkalmazott aktív szénhez képest jóval erősebben adszorbeálja ezeket az anyagokat, a deszorpció aktiválási energiája majdnem háromszorosa az aktív szénnél mért értéknek [47].

Bármely lehetséges felhasználási területet nézzük, a legfőbb gát, amely az alkalmazás útját állja az, hogy még mindig nem tudnak elegendő mennyiségű, szabályos falú szén nanocsövet előállítani. A szintézis problémája mellett a tisztaság és a tisztíthatóság is sok feladatot ad a tématerületen dolgozó kutatók számára. Jelenleg a legalacsonyabb ár is közel tízszerese az arany árának, ami rendkívül drága a legtöbb alkalmazási terület számára [48], ezért vannak kutatók, akik emiatt szkeptikusan nyilatkoznak a szén nanocsövek például kompozitokban való felhasználásáról.

2.2.2. A szén nanocsövek előállítása

Mint azt említettük az egyik legnagyobb kihívás a szén nanocső kémiában a szintézis területén van. Olyan eljárásra van szükség, amely egyrészt mentes az egyéb széntartalmú részecskék képződésétől, másrészt pontosan előre definiált tulajdonságú és geometriájú csöveket eredményez. Három fő módszer ismert néhány főleg elméleti jelentőségű eljárás mellett a szén nanocsövek előállítására:

1. egyenáramú ívkisülés szén elektródok között,
2. grafit lézeres elpárologtatása,
3. szénhidrogének vagy más széntartalmú molekulák bontása fém katalizátoron.

A nanocsövek felfedezését követő években az Iijima által használt ívkisülési technikát alkalmazták. A csövek típusát, hosszát, irányultságát és geometriáját csak kis

mértékben lehet szabályozni ebben az eljárásban [49]. Az ívtechnikás eljárások közül kiemelkednek azok, amelyeknél valamilyen katalizátort is alkalmaznak. Ezeknél a módszereknél a grafitanódot fém- vagy fémkeverékporral (Ni, Co, Y stb.) töltik meg, így az ívkisülésben a szénnel együtt a fém is elpárolog [50-52]. Mint a tiszta grafitelektródok esetén, itt is létrejön a katódon egy lerakódás, amely nanocsöveket, töltött, vagy üres grafitizált falú nanorészecskéket és gömbszerű fémrészecskéket tartalmaz.

A szén nanocsövek előállítására alkalmas módszerek második csoportjában a lézeres eljárásokat találjuk. 1200 °C-on, inert atmoszférában többfalú szén nanocsövek képződtek grafit lézeres elpárologtatásának eredményeként [53]. A lézer szénplazmát hoz létre, amit egy átáramló inert gáz a magas hőmérsékletű zónából a reaktor végén lévő, vízűtéses részbe sodor, és ott kirakódik. A módszer javítható egy második impulzus alkalmazásával, és módosítható az ívkisülési technikához hasonlóan átmenetifém vagy fémkeverék szénforráshoz való keverésével is [54]. A lézeres elpárologtatással rokon az a szintézis módszer, amely napenergia felhasználását célozza meg [55].

Az eddig tárgyalt előállítási módszerek közös hátránya, hogy magas hőmérsékleten dolgoznak és/vagy nem termelnek elegendően nagy mennyiségű grafitos falú szén nanocsövet, ezért nagy jelentőségű Yacamán, majd később Ivanov és munkatársainak felfedezése. Bizonyították, hogy megfelelő katalizátor jelenlétében jóval enyhébb körülmények között állíthatók elő nagy mennyiségben szabályos szerkezetű szén nanocsövek [56-58]. Ez a dinamikusan kutató terület felosztható aszerint, hogy egyfalú vagy többfalú szén nanocsövek képződnek többségében az illető reakció során.

2.2.2.1. Többfalú szén nanocsövek katalitikus előállítása

A széntartalmú vegyületek katalizátor jelenlétében történő bontása (Catalytic Chemical Vapour Deposition - CCVD) sokoldalú eljárási módszer a szén nanocsövek előállítására, ám ezzel a módszerrel sem lehet előre meghatározott konfigurációjú csöveket előállítani. A módszer lehetőséget ad a reakció körülmények megfelelő beállításával a hossz, az elhelyezkedés orientációjának és a csövek geometriájának bizonyos mértékű szabályozására. A fent említett okok miatt a szén nanocsövek katalitikus előállításának

módszere az egyik legjobban kutatott téma a területen, számos cikk jelent meg a különböző szintézis eljárásokról.

A technikák többségénél valamilyen gáz halmazállapotú szénforrást alkalmaznak inert gáz komponenssel (N_2 , Ar stb.) keverve. A katalizátort a hőmérsékletnek és a redukív körülményeknek ellenálló kvarc- vagy kerámiatartóba rakják, amely egy magas hőmérsékletű kályhában elhelyezett reaktorba kerül. A reakciót, azaz a termék minőségét és hozamát olyan paraméterek befolyásolják, mint pl. a fém és a hordozó minősége, a szénforrás, a gázáram, a hőmérséklet, a reakcióidő. A folyamat körülményeinek megfelelő módosításával bizonyos mértékig szabályozható az előállított szén nanocső néhány jellemzője. Az átlagos külső átmérő 10-15 nm, az átlagos belső átmérő pedig 5-8 nm között van.

A különböző módszerekkel (impregnálás, ioncserés lecsapás, mechanikai őrlés) készített katalizátorok aktivitását és szelektivitását jelentősen befolyásolja a hordozó minősége [59], és az előállítás körülményei, pl. a vizes közegben végzett ioncsere során beállított pH érték [60]. A kipróbált fémek közül a Co, Fe, Ni bizonyult a legszelektívebbnek, bár ez a jellemző erősen függ a katalizátor-hordozótól is [61]. Főként a Si, Mg és Al tartalmú anyagok alkalmasak hordozónak, míg például a szén különböző formái (grafit, aktívszén) erre a célra nem, vagy alig használhatók. Az alkalmazott hordozók közül a szilikagél és a különféle zeolitok jelentős pórustérfogattal rendelkeznek, ám az előállított nanocsövek belső átmérője kb. egy nagyságrenddel nagyobb, mint a zeolitok pórusátmérője, ami azt mutatja, hogy a pórusos hordozóknak csak a külső felülete alkalmas a szén nanocsövek növesztésére [62].

A leggyakrabban alkalmazott szénforrások: acetilén, etilén, benzol, de tudni kell, hogy bármilyen anyagot választunk is, az erősen befolyásolja az optimális reakcióhőmérséklet értékét és a reakcióidőt. Általánosságban a reakcióhőmérsékletről az mondható el, hogy nehéz az optimum meghatározása, mert többféle igénynek kell megfelelnie: egyrészt a magas hőmérséklet kedvező a grafitizáció számára, másrészt bizonyos hőmérséklet felett a szénforrás homogén bontása kerül előtérbe. Az említetteken túl számolni kell azzal, hogy a különböző fémek és hordozók eltérő hőmérsékleten működnek optimálisan. A katalitikus eljárásoknál általában 700-900 °C hőmérsékleten végzik a szintézist.

A reakcióidő esetén az általános tapasztalat az, hogy a reakció során a katalitikusan aktív helyek fáradása miatt növelésével nő az amorf szén mennyisége, amely 60 percnél

hosszabb reakcióidő után válik jelentőssé. A reakcióidő változtatásával kiderült, hogy már 1 perc elteltével láthatók szén nanocsövek a felületen, illetve a csövek hossza az, ami ettől a paramétertől függ [63].

A szintézis módszerek folyamatos fejlesztésével olyan eljárásokhoz jutottak el, mint pl. a lebegő katalizátoron való szén nanocső előállítás [64], szilárd anyag alacsony hőmérsékletű pirolízise [65], benzol pirolízise metallocének jelenlétében [66]. Az elektronikában (pl. kijelzők) való alkalmazáshoz fontos a megfelelő orientációjú csövek előállítása, amelyre katalitikus úton is van már lehetőség. Az irodalomban sok olyan cikket találunk, amely a megfelelő hordozón sorba rendezett csövek előállításának problémáját igyekszik megoldani, és különböző szintézis módszereket mutat be [67-69]. Az alkalmazott litográfiás módszer sikeréhez lényeges feltétel, hogy a csupasz hordozó felülete teljesen inaktív legyen a szénhidrogén bontásában. Ajayan posztszintetikus úton valósított meg ilyen rendezettséget [70], míg pl. Ren a nikkellel borított üvegen, 700 °C-on cm^2 -es nagyságrendű területen 20 μm hosszúságú kb. 100 nm átmérőjű párhuzamosan futó szén nanocsövekből álló "réteget" szintézis során hozta létre [71]. A katalitikus módszer ezen területen való alkalmazásának kulcskérdése a katalizátor részecskék méretének szabályozása, ugyanis ez a paraméter befolyásolja a képződő szén nanocsövek átmérőjét. Kind és munkatársai egy az általuk kifejlesztett módszerrel (mikroérintkeztetési nyomdázás- μCP) homogén átmérő eloszlást tudtak megvalósítani az egyenletesen elhelyezett katalizátor részecskéken. Ez az eljárás gyors, hatékony, egy lépéses módszer, amely az egyszerűségéből eredő előnyök mellett nagy variációs lehetőséget biztosít a katalizátor sűrűségének megválasztásában a felületen [72].

Az utóbb leírt technikák alkalmasak a többfalú szén nanocsövek előállítására, de meg kell jegyeznünk, hogy többségüknek inkább elméleti, mint gyakorlati jelentősége van.

2.2.2.2. Egyfalú szén nanocsövek katalitikus előállítása

A téma kutatásának kezdeti szakaszában úgy vélték, hogy a széntartalmú molekulák katalitikus bontása csak többfalú szén nanocsövek előállítására alkalmas, egyfalú készítésére nem. 1996-ban Fonseca [63] és Dai [73] kimutatták, hogy kis mennyiségben képződik egyfalú szén nanocső is, amelynek mennyisége növelhető az eljárás módosításával. Dai az egyfalú csövek növekedése szempontjából a fémrészecskék kis

méretét tartotta döntő fontosságú tényezőnek [73]. Későbbi kísérleteiben kimutatta, hogy hordozós átmeneti fém oxidon (legalkalmasabb a Fe_2O_3) történő metánbontás jó minőségű egyfalú csöveket eredményez. Ezeknél a reakcióknál elegendő 10 perc, mert így elkerülhető az amorf szén lerakódása a cső külső felületén.

Ezek után újabb és újabb technikákat ismertettek az irodalomban. A fémorganikus vegyületeket felhasználó módszerek esetén egy [74] vagy két kályha [75] szükséges a kísérletekhez, amely során ezek a vegyületek biztosítják a katalizátort: a kis fémrészecskéket. A HIPCO névre keresztelt eljárásban vas-pentakarbonilt alkalmaztak: 800-1200 °C-on CO-t (1-10 atm) felhasználva nagy mennyiségben állítottak elő egyfalú nanocsövet [76].

Colomer és munkatársai által használt hordozós katalizátorok közül az alumínium-oxidon impregnálással előállított Fe-Co tartalmú minta adott kiemelkedő eredményt az 1080 °C-on történő etilén szénforrású egyfalú szén nanocső szintézisben [77].

2.2.2.3. Különleges nanocső szintézismódszerek

Az eddig leírt szintézisek mellett található az irodalomban egyéb módszerek is, amelyek inkább tudományos érdekességgént hívják fel magukra a figyelmet. Ezek közül ismertetünk néhányat.

A szén nanocsövek folyékony fázisban történő előállítását Hsu írta le először 1995-ben [78]. Inert atmoszférában, 600 °C-on, olvadt LiCl-ba mártott grafit elektródok között elektromos áram haladt át, és a reakció eredményeként 20-30 % többfalú szén nanocsövet tartalmazó széntartalmú anyagkeverék keletkezett. Könnyen el tudták különíteni szűréssel a szén nanocsövet, a szénnel bevont részecskéket, a szénszálakat és az amorf szenet, miután vízzel kioldották az elektrolitot. Az elektrokémiai folyamatokkal történő szintézis előnyeként a folyamatok jó kézben tarthatóságát és reprodukálhatóságát emlegetik [79].

További szintézis lehetőségek még a közepes hőmérsékletű, szolvotermális katalitikus módszer [80], cseppfolyós nitrogénben végzett ívkisülés-technika [81] vagy fullerének átmenetifém jelenlétében való bontása [82]. A homogén reakciókörülményeket biztosító, többfalú szén nanocsöveket eredményező, olcsó hidrotermális eljárás katalizátor nélkül dolgozik [83]. A szén nanocsövek gáz és folyékony közegben megvalósított szintézise mellett az irodalomban található szilárd fázisban végrehajtott sikeres előállítások is: fémkarbidok, pl. Al_4C_3 hőkezelése átmenetifém jelenlétében [84],

szupravezető szén nanocső szintézise zeolitban [85] és az IBM kutatói által végzett szervesetlen egykristályokban történő nanocső előállítás [86].

2.2.3. A szén nanocsövek tisztítása és módosítása

Az előállított szén nanocsöveket a szintézis módjától függően tisztítási eljárás alá kell vetni. A katalitikus úton előállított szén nanocsövek tisztítása két fő lépésből áll: (1) a katalizátor anyagának és (2) a szén nanocső mellett képződött egyéb széntartalmú anyagok, pl. grafitos részecskék eltávolítása. Az első lépés bizonyos előállítási módszereknél természetesen elmarad, de a másodikra mindig szükség van, mert az előállított szén nanocsövek mellett kisebb-nagyobb mennyiségben mindig találhatók egyéb nanoméretű részecskék.

A katalizátor eltávolítása során egy vagy két anyagot kell elválasztani a nanocsövek mellől: a módosított ívkisüléses és lézeres eljárásnál a fémet, a hordozós katalizátort felhasználó CCVD módszernél a hordozót és a fémet, amely az esetek többségében valamilyen átmeneti fém (leggyakrabban Fe, Co, Ni). A fém eltávolítása erős, oxidáló savakkal történhet több órás reflux alkalmazásával, amely során nemcsak a fémkatalizátor feloldódása, hanem a szén oxidációja is lejátszódik [87]. Ha a fémrészecskét grafitos jellegű szénréteg zárja le, akkor szinte lehetetlen azok megnyitása anélkül, hogy a szén nanocsövek nagy vagy teljes mennyiségét el ne veszítsék a kezelés során. Az egyfalú csöveknél ez a veszély kiemeltebb a grafitnál kisebb stabilitásuk miatt. A hordozó kioldására többféle oldószert alkalmazhatunk a hordozó anyagától függően. A katalitikus eljárásban használt zeolitok esetén tömény hidrogén-fluorid oldatot használnak ultrahangos kezelés mellett, többször is megismételve az eljárást [63]. A reakció során a hordozó belső pórusaiban lévő amorf szén kiszabadul, amelynek így megnövekedett mennyisége jól megfigyelhető a HF-os kezelés előtt és után készített TEM képeken. Szilikagél esetén a nagy belső pórustérfogatban felhalmozódott amorf szén miatt a hordozó feloldásánál célszerűbb eljárás a szén nanocsövek és a hordozó közötti kötést biztosító fémrészecskék kioldása. A híg ásványi savas oldás után enyhe ultrahangos kezelés hatására a csövek leválnak a felületről [88].

A második lépés az amorf szén és széntartalmú részecskék eltávolítása. Fizikai és kémiai módszerek egyaránt ismertek. Centrifugálást egyfalú szén nanocsövek esetén alkalmaznak, az eljárás terméke egy 70 %-os tisztasági fokú nanocső minta [89]. A

mikroszűrőes elválasztás esetén egy előzetes centrifugálásra van szükség, ugyanis a nanorészecskék beszennyezik a szűrőt [89]. A nagyobb hatékonyságú kémiai módszerek közül az oxidáció elterjedtebb, mint a redukció [34].

A redukciót általában 750 °C felett hidrogén atmoszférában végzik, míg az oxidációs módszereket megkülönböztethetjük aszerint, hogy folyadék- vagy gázfázisban hajtják végre. Kénsavas oldatban kevertetett mintához KMnO_4 -ot adagolva a termék 95 %-os tisztaságú szén nanocső, miután az oxidáció során keletkezett mangán-dioxidot tömény sósavban feloldva eltávolították [90]. Gázfázisú reakcióhoz levegőt, tiszta oxigént vagy ózont használnak [91-92]. Az eljárások során kis mennyiségben funkciós csoportok is beépülhetnek, pl. a különböző oxidálószerekkel felnyitott nanocsőveken a karboxil-csoport mennyisége $2 \cdot 10^{20}$ - 10^{21} db csoport/1 g nanocső [93]. Az oxidációs módszerekkel megtisztított szén nanocsőveken található funkciós csoportok akár reakcióba is vihetők [94]. A kémiai csoportokat tartalmazó szén nanocsővek részlegesen oldhatóvá válnak, illetve alkalmasak lehetnek a polimerbe való beépítésre. Bizonyos funkciós csoportokat közvetlenül is hozzá lehet kötni a nanocsőhöz, bár meg kell jegyezni, hogy a szén nanocső kémia ezen a területen még gyerekcipőben jár és a kísérletek főképp egyfalú csövekkel történtek [95-96].

A szén nanocsővek felhasználási lehetőségeinél említett nanokompozit készítés során az aggregáció problémáját kell leküzdeni, amelyet funkciós csoportok beépítésével illetve a szén nanocsővek felaprításával lehet megoldani. Amellett, hogy a rövidebb szén nanocsővek felhasználhatók molekulaszűrők készítéséhez, a hidrogéntárolással kapcsolatos problémák megoldásában is segítséget nyújthatnak. A kisebb fragmentumokra való bontás megvalósítható diklór-metánban végzett ultrahangos kezeléssel, amely eljárás során a szerkezet nagymértékben roncsolódik [97], vagy gyémánt részecskékkel történő mechanikai aprítással, amellyel 300-700 nm hosszúságú kötegekbe rendezett fragmentumokat állítottak elő [98]. Az erős savkeverékkel végzett kezelés után rövidebb csöveket nem találtak, ám az egyfalú szén nanocsővek szerkezetében erőteljes károsodást figyeltek meg [99].

2.2.4. A szén nanocsővek képződési mechanizmusa

Az eltérő módon előállított szén nanocsővekre különböző mechanizmusokat javasolnak a kutatók. A szén nanocsővek felfedezését követő első időkben az ívtechnikával előállított csövek képződését vizsgálták [100-102].

A többfalú szén nanocsövek képződésére 3 alapmechanizmust írtak le: (1) rétegenként való képződés, (2) grafit sík feltekeredése és (3) a falak egyidejű növekedése.

A rétegenként való képződés modellje [101, 103] szerint minden koncentrikus fal kialakulása annak a szénadszorpciónak a nyomán történik, amely az aktuális legkülső fal felületén, mint templáton megy végbe. Azonban a szénatomok és mikroklaszterek csak 200 K alatt tudnak adszorbeálódni a nanorészecskék felületén [104], ez a hőmérséklet viszont nem elegendő a szénatomok közötti kötések felhasításához és újak kialakításához. Ezt megfontolva elmondható, hogy egy nanorészecske rétegről rétegre való növekedése a szén atomok vagy mikroklaszterek felület felé történő fizikai adszorpciója révén lehetetlen. A szén fizikai adszorpciója a szén nanocső felületére analóg a nanorészecskék felületére irányuló adszorpcióval, ezért kétséges ennek a modellnek a használhatósága.

A második modellben, amit inkább grafit lézeres elpárologtatásával termelt szén nanocsövek képződésére tételezhetünk fel, nagy különálló grafit síkok tekerednek fel a grafit kristályokból az sp^3 hibahelyek vonalai mentén [105]. Ám egy ilyen grafit sík 30° -os hegyesszögű paralelogramma alakkal rendelkezik [106], amelyet viszont egyenlő számú fallal a nanocső hossza mentén nem lehet feltekerni nanocső formába. Az STM felvételek sem tudtak kimutatni éles sarkokat, amelyeknek léteznie kellene abban az esetben, ha ez a képződési mechanizmus fedné a valóságot. A modell ellen szól a különböző helicitású falak és a spirális szén nanocsövek léte, valamint az, hogy nemcsak grafit párologtatásakor, hanem benzol égetése során is képződik szén nanocső, amikor viszont kétséges nagy grafit síkok jelenléte.

A harmadik modell, a falak szimultán növekedése tűnik az egyetlen lehetséges magyarázatnak a többfalú csövek képződésére. Ám azt is figyelembe kell venni, hogy mostanáig még nincs megfelelő magyarázat erre a feltételezésre sem. Fonseca a megfigyelései alapján szintén azt mondta, hogy többfalú nanocsövek esetén a grafit falak egyidejűleg ugyanarról a katalizátor részecskéről nőnek, ugyanis az 1 perc után megfigyelt nanocső átmérője ugyanakkora volt, mint a 20 perc után megfigyelté. Ha hosszabb ideig hagyták a reakciót futni, akkor a külső falon jelentős amorf szén lerakódást tapasztaltak [107].

A nanocsövek képződése és növekedése rokonságba hozható a sokat vizsgált szénszálak képződésével szénhidrogénekből fém felületen 1000°C felett. A keletkezett grafitos szén formája és alakja függ a fémrészecske kémiai tulajdonságától és méretétől. A fémek használhatóságát olyan tényezők szabják meg, mint a széntartalmú anyag bontására

vonatkozó katalitikus aktivitás, az metastabil karbid képzésére való hajlam, a szén diffúziója a fémbe, amelynek gyorsnak kell lennie. A fémrészecske méretére visszatérve, ha az mikrométeres nagyságrendű, akkor hasonló átmérőjű szénszálak fognak képződni, ami arra is utal, hogy a szénszálak és a szén nanocsövek a tulajdonságaikon túl a képződésükben is rokonságot mutatnak. A szén nanocsövek és a szénszálak képződésének értelmezése során előkerül a fém és a hordozó kölcsönhatásának kérdése is. A szénszálaknál, mint már korábban említettük gyenge és erős kölcsönhatást különböztetnek meg. A szén nanocsövek esetében megoszlanak a vélemények a problémát illetően. Hernádi és munkatársai bár elismerik, hogy az irodalmi adatok ellentmondásosak, ők maguk úgy vélik, hogy a fém és a hordozó között erős kölcsönhatás létrejötte szükséges, ugyanis a felületről leszakadó fém szerintük nem aktív [108].

3. Célkitűzés

A szén nanocsövek felfedezésével új utak nyíltak meg a kutatók számára, amelyet jól bizonyít a témában megjelent és megjelenő cikkek nagy száma. A 90-es évek legelejétől számos dolgozat foglalkozik ezeknek az üreges szerkezetű, grafitos fallal rendelkező anyagoknak a kivételes tulajdonságaival mind elméleti, mind gyakorlati téren. A tervezett gyakorlati hasznosítás megvalósításához szükség van a szintézis- és a tisztítási eljárások fejlesztésére. Az irodalmi áttekintésben rámutattunk, hogy a magas hőmérsékleten dolgozó, kis mennyiségű anyagot termelő eljárások felváltására a jóval enyhébb körülmények között dolgozó katalitikus módszerek alkalmasak.

A katalitikus szintézis területén még számos tennivaló van. Feladatként tűztük ki új katalizátorok kifejlesztését azért, hogy minél több nanocsövet tudjunk előállítani, az egyéb szénformák keletkezésének visszaszorítása mellett. Egy új katalizátor esetén a reakciót optimalizálni kell, hogy a szintézis hatékonyságát javíthassuk.

Célunk volt még, hogy egy, a fizikai és kémiai módszerek kombinálásával kapott alternatív szintézist valósítsunk meg, amely segítséget nyújthat a katalizátor és a hordozó közötti kapcsolat felderítésében.

Egy kiválasztott katalizátoron, optimalizált reakciókörülmények között előállított, nagy mennyiségű szén nanocső két fő lépésből álló hatékony tisztítását szintén célunknak tekintettük. A tisztítási lépések vizsgálata során a katalizátor anyagának kioldása mellett kipróbáltunk különböző oxidációs eljárásokat is, amelyekkel eltávolíthatók voltak a szén nanocső mellől a reakció során képződött egyéb szénformák.

Különböző felhasználási területek különböző szén nanocsöveket igényelnek. Célul tűztük ki ezért nagy mennyiségű, megfelelően tisztított nanocső-minták módosítását fizikai módszerrel, hogy a szén nanocsövek felhasználhatók legyenek molekulaszűrőként, illetve töltőanyagként.

Az előzőekben leírt célkitűzések megvalósítása során elért eredményeinket foglaljuk össze a dolgozat következő fejezeteiben.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Katalizátor-hordozó anyagok:

MCM-41
Co-MCM-41
Si-MCM-48
Al-MCM-48 (az MCM szerkezeteket Fudala Ágnes volt doktorandusz hallgató készítette az SZTE, Alk. és Körny. Kém. Tsz.-én)
NaA-LTA (Hungalu, Ajka)
KL-LTL (Union Carbide)
NaY-FAU (Union Carbide)
13X-FAU (Union Carbide)
SiO₂ (Cab-O-Sil, BDH)
SiO₂ (Silicagel 60 Å, Merck)
CaCO₃ (Reanal)
MgO (Reanal)
Al₂O₃ (Degussa-Al₂O₃-C)
Al(OH)₃ (Acros)

Katalizátorok:

Co(CH₃COO)₂ · 4 H₂O (Reanal)
Fe(CH₃COO)₂ (Ventron)
Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O (Reanal)

Szintézishez felhasznált anyagok:

acetilén (Messer)
propén (Alphagas)
etén (Alphagas)
metán (Alphagas)
n-pentán (Reanal)
toluol (Aldrich)
metanol (Aldrich)
aceton (Reanal)
nitrogén (Messer)

Tisztításhoz felhasznált anyagok:

NaOH (Molar)
HCl (37 %, Molar)
HF (38 %, Reanal)
KMnO₄ (Reanal)
oxigén (Messer)
H₂SO₄ (Welka SPA)
HClO₄ (Reanal)
H₂O₂ (Reanal)

4.2. Katalizátor-előállítás

4.2.1. Impregnálás

A következő katalizátor-hordozók esetén alkalmaztunk impregnálást: MCM-41, Co-MCM-41, Si-MCM-48, Al-MCM-48, NaA-LTA, KL-LTL, NaY-FAU, 13X-FAU, SiO₂, CaCO₃, MgO és Al₂O₃. Az eljárás során kobalt(II)-acetátot, vas(II)-acetátot vagy a két sót együtt oldottuk fel desztillált vízben úgy, hogy a katalizátor fémtartalma 2, 5 vagy 5-5 t% legyen. Az elkészített oldatba adott mennyiségű hordozót szórtunk, majd 1 órán át kevertettük. Az elegyet ammóniaoldattal lúgosítottuk (pH=8-10) és bepároltuk. A katalizátormintákat 4,5 órán át 450 °C-on előkezeltük.

4.2.2. Nedves őrlés

Alumínium-hidroxid hordozó esetén alkalmaztuk ezt az előállítási módot. Egy dörzsmozsárban 6,91 g kobalt(II)-acetátot és 11,76 g vas(III)-nitrátot 30 ml desztillált vízzel összekevertünk, majd hozzáadtuk a 100 g alumínium-hidroxidot. A fémtartalom 3,25 %. Pisztylással alaposan eldolgoztuk, majd 2 órán át 120 °C-on szárítottuk. Utána újabb 10 ml d. vízzel összekevertük a mintát, ismét 2 órán át 120 °C-on szárítottuk, majd finom porrá őröltük és éjszakára visszatettük a szárítószekrénybe.

Az XPS vizsgálatokhoz az Al(OH)₃-ot 100 g alumínium-izopropoxid desztillált vízzel történő hidrolízisével állítottuk elő. A kapott gél egy éjszakán át szobahőmérsékleten öregítettük, majd 24 órán át 120 °C-on tartottuk. A porrá őrölt anyag 10-10 grammjából az előzőleg leírt módon nedves őrléssel (1) 2,5 % kobaltot, (2) 2,5 % vasat és (3) 1,25-1,25 % kobaltot és vasat tartalmazó katalizátormintát állítottunk elő.

4.2.3. Ionadszorpció

A művelet során először feloldottunk 1,056 g kobalt(II)-acetátot 60 ml desztillált vízben, majd az oldat pH értékét ammónia oldat hozzáadásával 8-ra állítottuk be. Az oldathoz 2 g SiO₂-ot (Silicagel 60) adtunk, majd néha felkavarva állni hagytuk. Két nap elteltével a zagyot leszűrtük, desztillált vízzel mostuk és 100 °C-on szárítottuk. A katalizátormintát 4,5 órán át 450 °C-on előkezeltük.

4.3. Szén nanocső szintézis

A szén nanocső szintézisekhez az alkalmazott készülékekhez viszonyítva meglehetősen egyszerű kísérleti berendezéseket használtunk. A kezdeti reakciókörülmények kiválasztásához a korábbi, az irodalomban fellelhető tapasztalatokat használtuk fel (ld. 2.2.2.1 fejezet).

Az acetilén bontása 720 °C-on, atmoszférikus nyomáson Thermolyne F21130-26 kályhában, folyamatos állóágyas reaktorban (16 mm átmérőjű és 40 cm hosszú kvarc cső) történt. A reakció során az acetilént 20 ml/perc, a nitrogént 80 ml/perc sebességgel adagoltuk. A 30 perces reakcióidőt megelőzően a bemért katalizátormintát (kb. 60 mg) 10 percig előkezeltük 720 °C-on 80 ml/perc nitrogénáramban. A 20 ml/perc acetilén árammal 30 perc alatt kb. 0,59 g szenet vittünk be a rendszerbe, aminek az eredmények szerint csak egy része jelent meg, mint szénlerakódás.

Egy kísérletsorozat során különböző széntartalmú reagenseket használtunk az acetilén mellett. A gázalmazállapotú reagenseket (acetilén, etén, propén, metán) 8 ml/perc áramban vittük reakcióba, amely 30 perces reakcióidő esetén körülbelül 0,01 mol anyagmennyiséget jelent. A folyékony reagenseket (n-pentán, toluol, metanol, aceton) szintén ilyen anyagmennyiségben vittük be a rendszerbe. Hígítógázként nitrogént tápláltunk be 75 ml/perc sebességgel.

A léptéknövelés miatt a szén nanocső termelésére nagyobb berendezésre volt szükség, ezért a kiválasztott katalizátorral egy Carbolite típusú kályhában (50 mm átmérőjű és 100 cm hosszú kvarc cső) végeztük tovább a szintézist. 650 °C-on történt az acetilén bontása, az áramok: 30 ml/perc acetilén és 300 ml/perc nitrogén. A két kísérleti berendezés azonos elrendezésű volt, felépítésük a **6. ábrán** látható.

A táblázatokban található katalitikus aktivitást a következő egyenlet szerint számoltuk:

$$\text{katalitikus aktivitás (g/g)} = m_v - m_k / m_k \quad (1)$$

A kvarccsónakba helyezett katalizátormintát a reakció előtt (m_k) és után (m_v) egyaránt lemértük. A két érték különbségét tekintettük a szénlerakódás mennyiségének, ennek és a bemért katalizátor tömegének hányadosát (g/g) használtuk fel a katalizátorminta aktivitásának jellemzésére. A katalizátorminta tömegváltozásának ismeretében újraszámolt, korrigált katalitikus aktivitás:

$$\text{katalitikus aktivitás (g/g)*} = m_v - m_k \cdot (1-x) / m_k \quad (2)$$

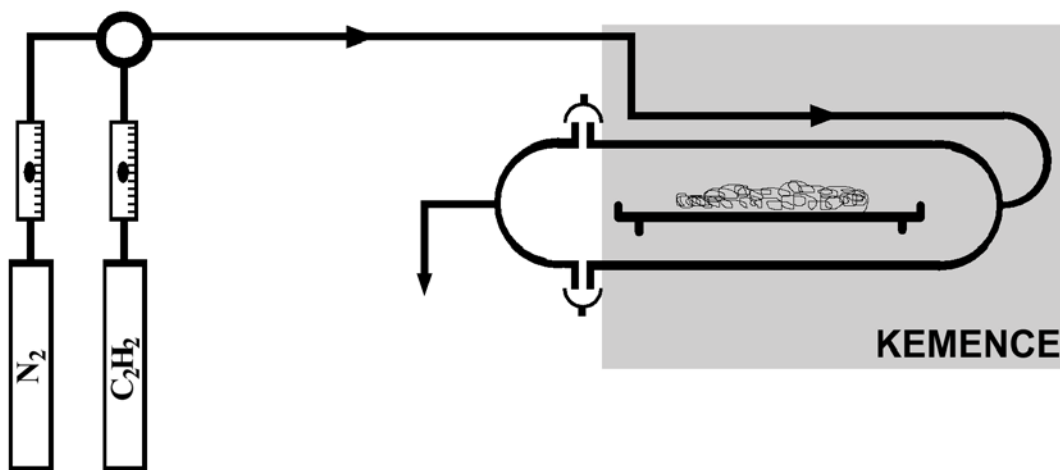
ahol x az adott hőmérsékleten bekövetkező tömegcsökkenés hányada.

Az optimalizálás során számolt szénhasznosítást a következő egyenlet szerint adtuk meg:

$$\text{szénhasznosítás (\%)} = [m_v - m_k \cdot (1-x)] \cdot 100 / m_c \quad (3)$$

ahol m_c az adott reakció ideje alatt bevitt szénmennyiség.

A reakciók reprodukálhatóságát ellenőrizendő a tesztreakciókat háromszor ismételtük meg, és a mérések átlagát tüntettük fel a táblázatokban.



6. ábra A kísérleti berendezés vázlata

4.3.1. Fizikai és kémiai módszer kombinálása szén nanocső előállítására

A kísérletekhez használt nagytisztaságú, tisztított 0,5 mm vastagságú vanádium lapkákat (Goodfellow) merőlegesen helyezve el a lézernyaláb útjába alakítottunk ki a felületen a különböző képződményeket. A fém megvilágítása egy megközelítőleg 20 μm átmérőjű pontban folytonos üzemű Nd:YAG ($\lambda=1064 \text{ nm}$) lézerrel történt, amelynek energiája körülbelül 20 W volt. A megvilágítás után a kapott felületi képződményt kobalt-acetát oldattal (0,2 g só/2 ml desztillált víz és 2 ml 8-as pH-jú ammóniaoldat elegye) cseppentettük meg. Az így kezelt vanádium lapkákat 720 °C-on az acetilén bontásának reakciójában vizsgáltuk 10 ml/perc acetilén és 80 ml/perc nitrogén áram mellett.

4.4. Tisztítás

A nyers termék tisztítása során a katalizátort és az amorf szenet távolítjuk el a szén nanocső mellől.

4.4.1. A katalizátor eltávolítása lúggoldattal

A katalizátoron növesztett szén nanocső tisztítása tömény nátrium-hidroxid oldattal történt. 27 g tisztítatlan nanocsövet körülbelül 1 liter 8 M-os lúggoldatban kevertettünk egy napon át 90 °C-on, majd lecserélve friss NaOH oldattal a régit, újabb 1 napig folytattuk a kezelést. Szűrés és desztillált vizes mosás után egy éjszakára tömény HCl oldatban melegítés nélkül kevertettük az anyagot, majd leszűrtük és desztillált vízzel, végül etanollal mostuk, szárítottuk.

4.4.2. A katalizátor eltávolítása hidrogén-fluorid oldattal

Ezt a tisztítási eljárást zeolit-hordozós katalizátorok esetén alkalmaztuk. A katalizátort, szén nanocsövet és egyéb nanorészecskéket tartalmazó mintához tömény HF oldatot öntöttünk és egy éjszakán át kevertettük szobahőmérsékleten. Szűrés után desztillált vízzel mostuk, majd szárítottuk az anyagot.

4.4.3. Amorf szén eltávolítása

Az acetilén bontása nyomán nemcsak szén nanocsövek, hanem egyéb nanoméretű szénrészecskék is keletkeznek, amelyeket oxidációval lehet eltávolítani. KMnO_4 oxidálószer alkalmazása esetén 100 mg 1 M-os kénsavoldatban elkevert tisztított szén nanocsőre 110 mg kálium-permanganátot mértünk be. Az oxidálószeret folytonos kevertetés mellett apránként adagoltuk az elegyhez. A 8 óra reakciót követő szűrés után az anyagot tömény sósav oldatban kevertettük, majd leszűrtük és a desztillált vizes mosás után szárítottuk.

A hidrogén-peroxidos és a perklórsavas oxidációt savas közegben végeztük 24 órán át. Folytonos kevertetés mellett a H_2O_2 -nál 60-70 °C-on, míg a HClO_4 esetén szobahőmérsékleten dolgoztunk.

Az ózonnal történő gáz- és folyadék fázisú tisztításhoz Osmatic Modular 2 ózongenerátorral előállított körülbelül 10 % O_3 tartalmú O_3/O_2 elegyet használtunk. A gázfázisú oxidáció esetén egy függőleges állású, G4-es üvegszűrővel felszerelt üvegcsövet alkalmaztunk. A reakciókat 150-200 °C-on végeztük 30-90 percig. A folyadékfázisú

oxidáció savas oldatban történt, a szuszpenzió az O_3/O_2 elegyet folytonos kevertetés mellett 24 órán keresztül buborékolattuk át kb. 60-70 °C hőmérsékleten.

4.5. Örlés

Egy vibrációs golyósmalomban végeztük a mechanikai aprítást. A két nemesacél dobba egyenként 12-12 g tisztítatlan, katalizátort tartalmazó szén nanocsövet és 140 db 7 mm átmérőjű vasgolyót tettünk. Az örlést 50-150 órán át végeztük. A dobokból, illetve szita segítségével a golyók felületéről összegyűjtöttük a tört szén nanocsövet és a fent leírtak szerint végeztük a tisztítását.

4.6. Vizsgálati módszerek

4.6.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A reakciók lejátszódása után a katalizátoron lerakódott anyagot transzmissziós elektronmikroszkóppal (Philips CM10, 100 kV üzemmód) vizsgáltuk meg. A felvételek mellett jegyzőkönyv is készült a látottak leírására. A TEM képeken fellelhető torzításokért, időnként előforduló aránytalanságokért sok esetben a minta nem síkbéli volta tehető felelőssé.

A felvételekhez a mintát Cu-Rh rostélyra vittük fel ragasztóanyag segítségével. A ragasztós technikát választva az anyagból egy reprezentatív részt tudunk vizsgálni. A ragasztó elkészítése során 0,5 m ragasztószalagot (Scotch, 19 mm) áztattunk 100 ml kloroformban, majd leszűrtük.

A tört minták esetén a szén nanocsövek összetapadása miatt az értékelhető felvételek érdekében membránnal borított rostélyt használtunk. A tört szén nanocső esetében egy kevés mintát hexánban ultrahanggal kezeltük és ebből cseppentettünk 1 cseppet a rostélyra és szobahőmérsékleten megszáritottuk.

4.6.2. Röntgendiffraktometria (XRD)

A tiszta hordozók esetén röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztünk egy DRON-3 típusú orosz gyártmányú készülékkel a $2\Theta = 3-43^\circ$ tartományban.

4.6.3. Gázkromatográfia

A szintézisekben használt acetilént disszugáz formájában hozzák fogalomba, így az acetont is tartalmaz. Az acetilén-aceton arány megállapításához gázkromatográfias vizsgálatot végeztünk CHROM-5 típusú készülékkel.

4.6.4. Termikus analízis (TG)

A valódi szénlerakódás tömegének és a tisztítás hatásfokának kiszámításához szükség volt a katalizátor termogravimetriás (MOM Derivatograph Q) analízisére. A felfűtési sebesség 10 fok/perc volt, a derivatogramok felvétele a 25-1000 °C hőmérséklettartományban történt nitrogén atmoszférában.

4.6.5. Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS)

A katalizátor *in situ* állapotának ismeretéhez az XPS mérések 10^{-9} mbar nyomáson történtek. A fotoelektron-spektrumokat az Al K_{α} monokromatikus sugárforrással (15 kV gyorsítófeszültség, 15 mA emissziós áram) vették fel. Az analízist egy félgömb alakú elektron energia analizátorral (Kratos XSAM 800) végezték. Az ablakszélesség 40 eV, a csatorna szélessége 50 meV volt. Egy csatornából 300 ms ideig gyűjtötték a jelet, a spektrumokat tízszer vették fel. A spektrumok kezelése VISION software-rel történt. A kötési energiákat az Al(2p) jelére vonatkoztattuk (74,7 eV).

4.6.6. Fajlagos felület és pórusméret-eloszlás meghatározása

A szén nanocső minták fajlagos felületét volumetrikus adszorpciós berendezésben határoztuk meg. A méréseket a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) végeztük el. A holtter kalibrálásához héliumot használtunk. A minták előkezelése 450 °C-on 1 órán keresztül tartott. Az adszorpciós izotermából a BET-egyenlet felhasználásával történt a fajlagos felület kiszámítása.

A pórusméret-eloszlás meghatározását a deszorpciós ág felhasználásával a Kelvin-egyenlet és a Barrett-Joyner-Halenda összefüggés alapján végeztük [107].

5. Eredmények és értékelésük

Az Irodalmi előzmények 2.2.2.1 fejezetében leírtak segítségünkre voltak a katalitikus szintézis területén végzett kísérleteinkben. Az irodalmi adatok szerint a vastartalmú katalizátorok aktivitása mindig nagyobb volt, mint a kobaltot tartalmazóké, ám a minőséget (a grafitizáció mértékét) tekintve az utóbbi alkalmasabb katalizátor a szén nanocsövek szintézisére. A fentiekből következően a kobalt ígéretesebb katalizátornak tűnhet, ám azt is figyelembe kell venni, hogy a fém és a hordozó kapcsolata, illetve több, együttesen jelenlévő fém kölcsönhatása erősen befolyásolja a kialakuló aktivitást. Az általunk használt rendszer esetén a katalizátor mellett elengedhetetlen a hordozó alkalmazása is, ugyanis hiányában valamiféle aktivitás, azaz szénhidrogénbontás megfigyelhető, de a szén nanocső szintézisében nem mutatnak szelektivitást a hordozó nélküli átmenetifém (pl. Fe, Co, Ni, Mg, Cu) oxidok vagy karbidok.

A 2. fejezet megfelelő részeiben már említettük, hogy a különböző laboratóriumok, amelyek széntartalmú anyagok katalitikus bontását használták fel szén nanocsövek előállítására, csak néhány katalizátor-hordozót próbáltak ki, megelégedve a közepes vagy éppen alacsony kitermeléssel.

5.1. Katalizátor-hordozók hatásának vizsgálata

5.1.1. Szilícium-tartalmú katalizátor-hordozók

Számos természetes és mesterséges zeolit (kristályos alkáli- és/vagy alkáliföldfém-alumínium-hidroszilikát) ismert, melyek közül az utóbbiakat elterjedten használják katalitikus folyamatokban [109]. A zeolit-típusú anyagok fejlesztése során újabb szerkezeteket (M41S) állítottak elő, amelyek közül néhány mezopórusos MCM szerkezetet hordozóként szintén megvizsgáltunk a szén nanocső katalitikus szintézisében. A másik csoport, a szilícium-dioxid hordozók is sokfélék lehetnek az előállítástól függően, ebben a családban is találtunk vizsgálatra érdemes anyagokat.

A Si-tartalmú hordozókat tartalmazó katalizátorok alkalmazásával kapott eredményeket az **1. táblázatban** foglaltuk össze. Az **1., 2. és 3. táblázatban** található katalitikus aktivitás értékeket a 4.3 fejezet (1)-es egyenletével határoztuk meg.

1. táblázat A Si tartalmú katalizátor hordozók eredményei

minta	impregnált fémtartalom (%)	katalitikus aktivitás (g/g)
Co/MCM-41	2,5	0,73
Co-MCM-41*	-	0,82
Co/Co-MCM-41	5	0,96
Co/Si-MCM-48	5	0,67
Co/Al-MCM-48	5	0,71
Co/NaA-LTA	2	0,03
Co/KL-LTL	2	0,20
Co/NaY-FAU	2	0,19
Co/13X-FAU	2	0,21
Co/SiO ₂	5	1,44
Fe/SiO ₂	5	1,49
Co,Fe/SiO ₂	5-5	1,55

* Ezt a katalizátort izomorf behelyettesítéssel állítottuk elő.

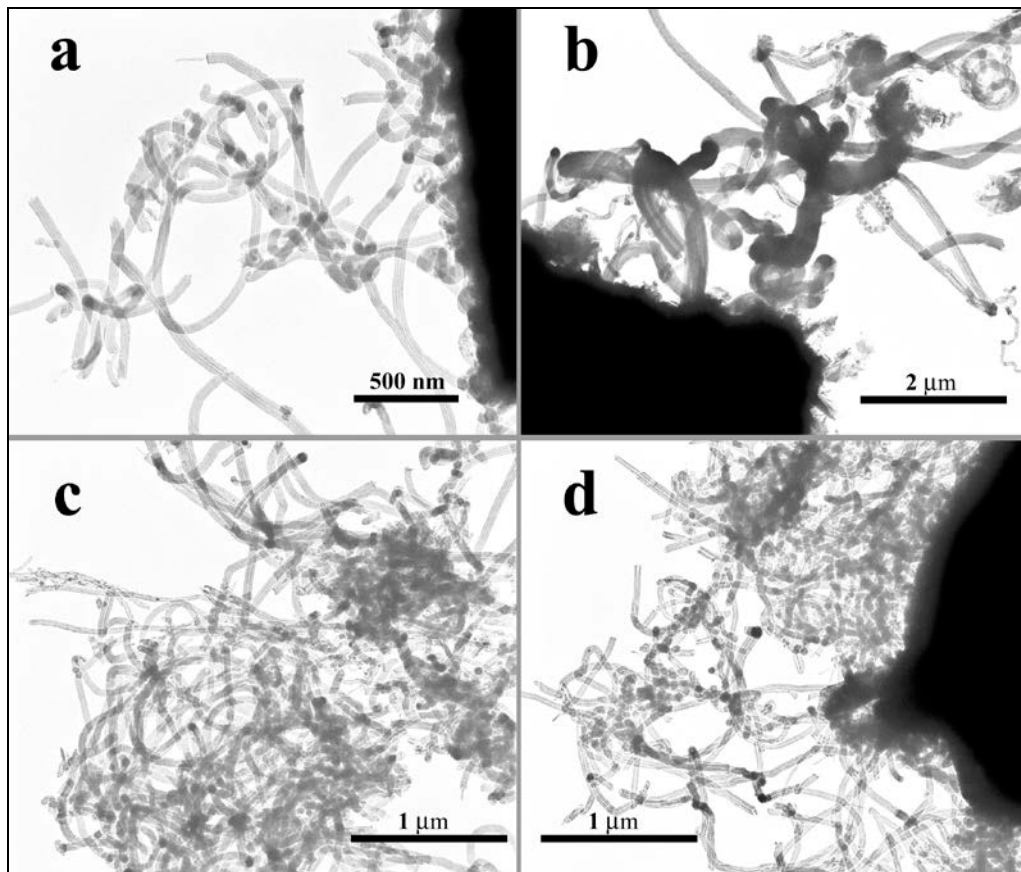
5.1.1.1. Zeolit hordozók

Az általunk hordozóként kipróbált 4 zeolitminta esetén alacsony aktivitás mellett közepes szelektivitást (grafitos falú szén nanocső képzésére való hajlam) tapasztaltunk. A **7. ábrán** láthatók a mintákról készített elektronmikroszkópos képek.

A katalitikus aktivitás számértékei közül egyedül a Co/NaA-LTA mintáé volt kiugró: egy nagyságrenddel kisebb a többi zeoliténál. A kobalttal impregnált zeolitok esetén, 13X-FAU, NaA-LTA és KL-LTL sorrendben kis mértékben gyérülő borítottságot találtunk. A NaY-FAU az előbbieknél jobban borított. Az KL-LTL zeolit esetén igen nagy különbségeket találtunk a csövek átmérője között, míg a többi mintánál, bár változatos átmérőket figyeltünk meg, az eltérések nem voltak kiugróak.

A vizsgálatainkból kiderült, hogy egyik minta sem mutatott olyan kiugró eredményt, amely a többi közül kiemelné. Az egyes zeolitok fajlagos felülete, szerkezete, Si/Al aránya, termikus stabilitása eltérő, de a mintákat összehasonlítva látható, hogy ezeknek a paramétereknek a különbözősége nincs döntő hatással a képződő szén nanocsövek mennyiségére és minőségére. Az általunk megvizsgált 4 zeolit-típusú katalizátor-hordozó és a katalizátor (kobalt) között tehát valószínűleg minden esetben

közel azonos kölcsönhatás alakult ki, amelynek eredményeként az aktivitásban és szelektivitásban csak kismértékű eltérések mutatkoztak.



7. ábra Kobalttal impregnált zeolit mintákon növesztett szén nanocsövek TEM képei: **a:** Co/NaA-LTA, **b:** Co/KL-LTL, **c:** Co/NaY-FAU, **d:** Co/13X-FAU

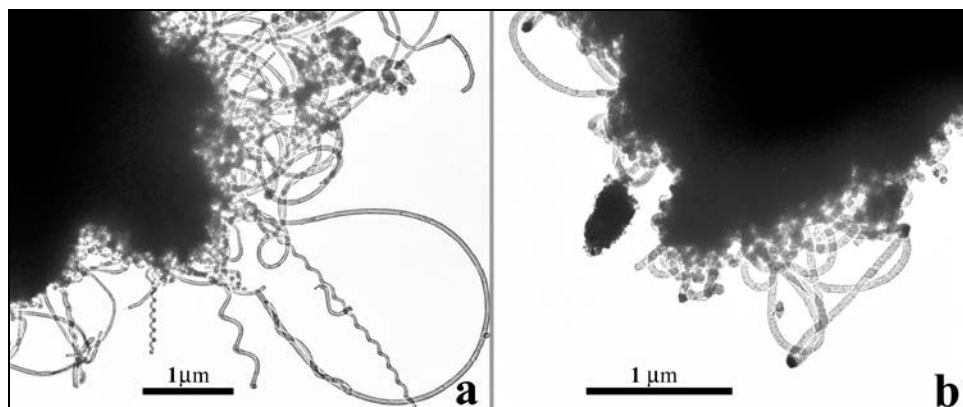
5.1.1.2. MCM szerkezetű hordozók

Az MCM szerkezetek a mezopórusos molekulaszűrő anyagok közé tartoznak. A Mobil R & D. Corp. által kifejlesztett hexagonális pórusfelépítésű MCM-41-ben a pórusok párhuzamosan futnak. Ezzel ellentétben az MCM-48-ra háromdimenziós pórusrendszer jellemző, amely köbös szerkezeti egységekből épül fel.

Az MCM-szerkezetek alkalmazásakor nagyobb aktivitást kaptunk, mint a zeolitok esetében. A Co-MCM-41 impregnátlan mintán, melynek szerkezetében atomosan eloszlott kobalt található, a lerakódás nem tartalmazott szén nanocsövet, azaz a pórusrendszerben és a felületen lerakódott amorf szén adta a magas aktivitás értékét.

Az Y zeolitoknál írták le, hogy az ioncsere pozíció minősége nincs hatással a katalizátor teljesítményére, ugyanis a szintézis szempontjából a belső pórusokban ioncsere pozíciót elfoglaló fémion nem játszik szerepet a szén nanocső szintézisében [109]. A jelentős pórusrendszerrel rendelkező hordozók esetén a megadott katalitikus aktivitás értékben a szén nanocső okozta tömegnövekedés mellett számottevő az amorf szénből származó gyarapodás. Ehhez hozzátehetjük, hogy a kristályszerkezetbe beépített Co sem szelektív az általunk kívánt reakcióban. Amikor a fém, jelen esetben a kobalt része a rácsszerkezetnek, akkor nem alkalmas a katalizátor szerepre, melyet kísérletünk is alátámaszt, ugyanis a növekedést leíró elméletek abban megegyeznek, hogy a szintézis során a katalitikus centrum nem egy atom, hanem egy kisebb klaszter.

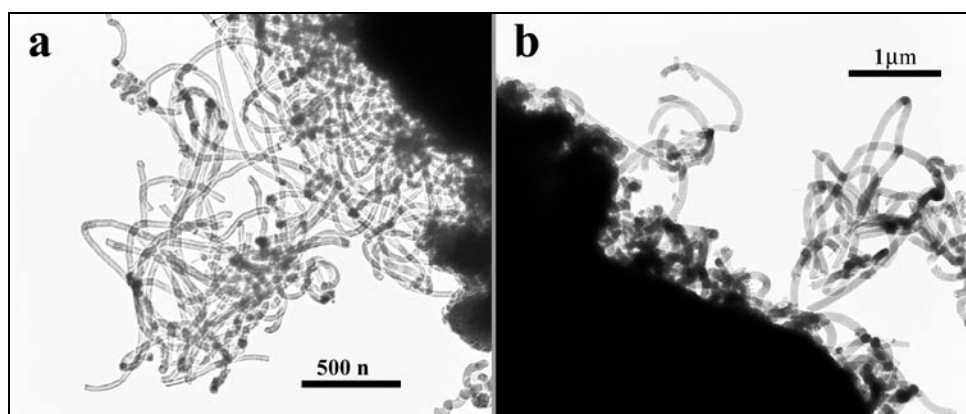
A kobalttal impregnált Co/Co-MCM-41 minta már más képet mutatott, a felületen viszonylag egyenletes átmérőjű csöveket találtunk (**8/a ábra**). A Co/MCM-41 katalizátor felületét gyér borítottsággal rövid, feltehetően kevésbé grafitos csövek fedték (**8/b ábra**).



8. ábra Kobalttal impregnált mintákon növesztett szén nanocsövek TEM képei: **a:** Co/Co-MCM-41, **b:** Co/MCM-41

A pórusokban és a felületen lévő katalitikus centrumok egyaránt aktívak a szénlerakódás képzésében, ám csak a felületen lévő fémrészecskék mutatnak szelektivitást a szén nanocső szintézisében, ami a két minta: Co/Co-MCM-41 és Co/MCM-41 esetében különböző mennyiségben került impregnálással felvitelre. A Co/MCM-41 esetén csak 2,5 t% kobaltot vittünk fel a hordozóra, míg a Co/Co-MCM-41 esetében 5 t%-ot, azaz az utóbbinál számolhatunk több katalitikus centrummal. A fentiekből tehát látható, hogy a megadott aktivitások közötti különbség és az elektronmikroszkópos felvételeken látható eltérés oka összetett: az impregnálással felvitt fém mennyiségének különbsége, valamint a kristályszerkezetbe bevitt fém okozta változás szolgálhat magyarázatul.

Az egyéb katalitikus folyamatokban behatóan vizsgált MCM-41 mellett hordozóként megvizsgáltuk az MCM-48-at is, amely az anyagcsalád termikusan instabil tagjai közé tartozik. A két MCM-48 szerkezet közel azonos aktivitást mutatott, ám a csövek minősége jelentősen eltért. A kobalttal impregnált Al-MCM-48 katalizátornál a felületet dúsán fedték a viszonylag egyenletes átmérőjű szén nanocsövek (**9/a ábra**). A Si-MCM-48 hordozónál ingadozó, inkább gyérebb borítottságot és az előbbi mintánál tapasztaltnál képest nagyobb átmérőjű csöveket találtunk a felületen (**9/b ábra**).



9. ábra Kobalttal impregnált mintákon növesztett szén nanocsövek TEM képei: **a:** Co/Al-MCM-48, **b:** Co/Si-MCM-48

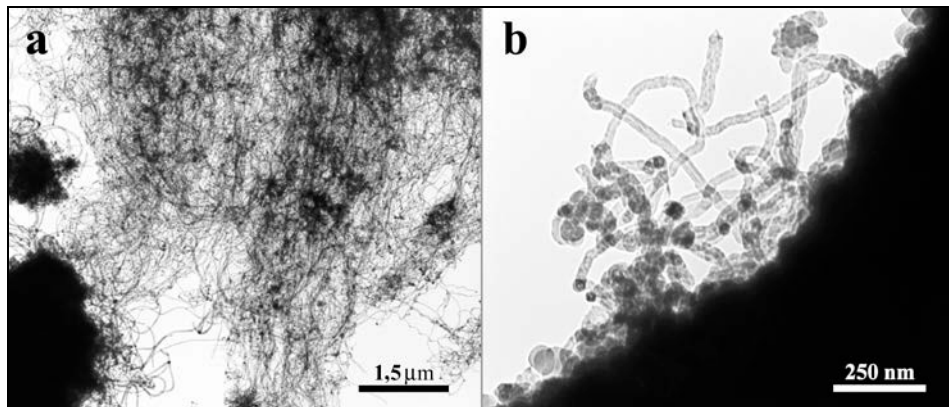
5.1.1.3. SiO₂ hordozók

A kereskedelemben számos különböző márkaneven kapható szilícium-dioxid van forgalomban, amelyeknek bár elemi összetétele közel azonos, előállításuk folytán eltérő tulajdonságokat mutatnak. A csoport tagjai közül különösen az eltérő pórusátmérőjű szilikagéleket vizsgálták a szén nanocső szintézisében [62]. A szilícium-dioxid változatok közül ezen munka keretében a Cab-O-Sil márkanevre hallgató mikroamorf szilícium-dioxid hordozóval kapott eredményeket tárgyaljuk. Ez egy lángpirolízissel előállított, pehelyszerű, tág pórusrendszerű, nagy külső felületű SiO₂, amelyet magas hőmérsékleten gőzfázisból való kondenzációval állítanak elő.

Az **1. táblázatban** lévő adatok alapján az eddig vizsgált hordozók közül ezzel az anyaggal kaptuk a legmagasabb katalitikus aktivitás értékeket. Ebben az esetben a kobalt mellett a csak vasat, illetve a kobaltot és vasat együtt tartalmazó mintákat szintén megvizsgáltuk. A három katalizátorminta közel azonos aktivitást mutatott, ám a minőséget tekintve már jelentős eltérést tapasztaltunk, mint az a **10. ábrán** is látható.

A kobalttal impregnált minta esetén a felület egyenletesen borított volt, és megfigyeltünk elszórtan olyan, a katalizátortól élesen elkülönülő szén nanocső kupacokat, amelyekben jó közelítéssel azonos átmérőjű csövek voltak.

Vas-acetáttal impregnált katalizátor alkalmazásával minőség szempontjából visszaesést tapasztaltunk, ugyanis csak néhány vastag csőszerű képződményt találtunk a felületen.



10. ábra Impregnált mintákon növesztett szén nanocsövek TEM képei: **a:** Co/SiO₂ **b:** Fe/SiO₂

A két fém együttes alkalmazásával viszonylag egyenletes borítottságot kaptunk, ám ezen a hordozón a nagy aktivitás nem párosult megfelelő szelektivitással. A fentiekből az következik, hogy a két fém nem különül el egymástól, hanem egy olyan kölcsönhatás jön létre közöttük, amely egy új tulajdonságokat felmutató katalizátort eredményez.

5.1.2. Egyéb katalizátor-hordozók

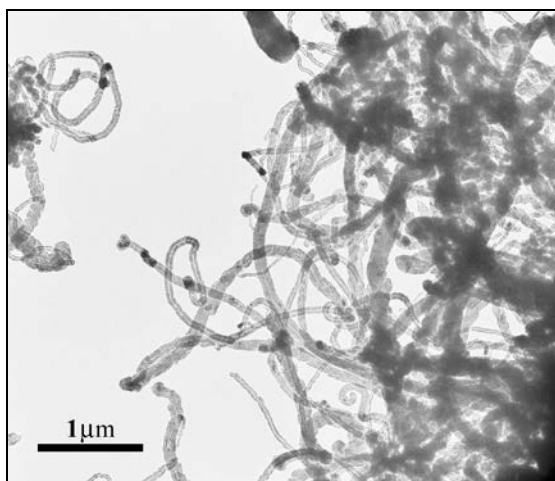
Bár a Cab-O-Sil-lel kaptuk a legjobb eredményeket, mégsem tekinthettük megfelelő katalizátor-hordozónak, mert a többi Si-tartalmú anyaghoz hasonlóan tömény hidrogén-fluorid oldat szükséges az eltávolításához. Ez az anyag sav különleges kezelésmódot igényel a használata során, így szerencsésebbnek tűnt egy kevésbé agresszív reagenssel megoldani a hordozó eltávolítását a szén nanocső mellől. A továbbiakban olyan hordozókat kerestünk, amelyek alkalmazásával a tisztítás könnyebbé válna. A kalcium-karbonát és a magnézium-oxid sósavban, az alumínium-hidroxid és az alumínium-oxid bizonyos formái nátrium-hidroxid oldatban oldhatók, ezért ezek az anyagok képezték a további vizsgálatok alapját (**2. táblázat**).

2. táblázat Egyéb katalizátor hordozók eredményei

minta	impregnált fémtartalom (%)	katalitikus aktivitás (g/g)
Co, Fe/CaCO ₃	5-5	0,33
Co/MgO	5	0,14
Co, Fe/MgO	5-5	0,41
Co/Al ₂ O ₃	5	1,19
Fe/Al ₂ O ₃	5	0,89
Co,Fe/Al ₂ O ₃	5-5	1,04
Co/Al(OH) ₃	3,25	-
Fe/Al(OH) ₃	3,25	-
Co, Fe/Al(OH) ₃	1,6-1,6	1,49

5.1.2.1. CaCO₃ és MgO hordozók

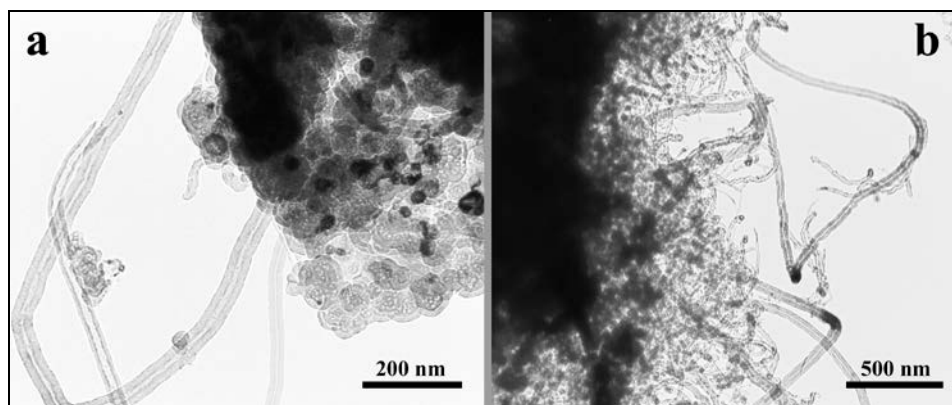
A kobalttal és vassal impregnált kalcium-karbonát felületén közel egyenletes borítottságot figyeltünk meg, de a csövek átmérője esetén nagy eltéréseket tapasztaltunk (11. ábra).



11. ábra Kobalttal és vassal impregnált CaCO₃ mintán növesztett szén nanocsövek TEM képe

A csak kobalttal kezelt magnézium-oxid mintánál a felületen kevés cső képződött, az erősen eltérő vastagságú rövid csövek mellett igen vékony, nagy valószínűséggel egyfalú szén nanocsöveket is találtunk. A két fémmel impregnált katalizátor esetén változatos borítottságot figyeltünk meg. A Co,Fe/MgO katalizátornál az aktivitás értéke közel háromszorosa a Co/MgO mintáénak, ami a TEM felvételeken láthatóan is a szén

nanocsövek mennyiségének megnövekedését jelzi (**12. ábra**), tehát ennél a hordozónál a két fém együttes jelenléte jelentős javulást okozott.



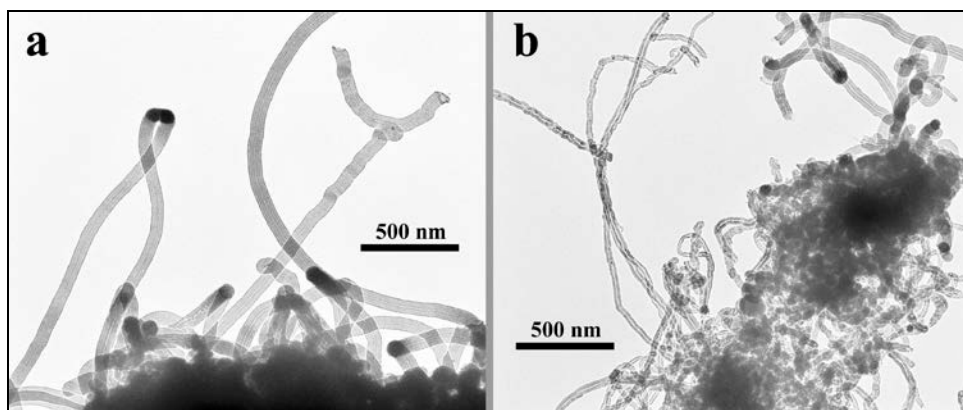
12. ábra Impregnált MgO mintákon növesztett szén nanocsövek TEM képei: **a:** Co/MgO, **b:** Co,Fe/MgO

5.1.2.2. Al_2O_3 és $\text{Al}(\text{OH})_3$ hordozók

A lángpirólízissel előállított szilícium-dioxid hordozóval kapott eredmények után indokolt volt, hogy a hasonló módon előállított alumínium-oxidot is megvizsgáljuk. Ez a hordozó is pelyhes, nagy látszólagos sűrűségű anyag. Az impregnálással készített kobalt-tartalmú katalizátor egyenletesen borított szemcséitől elkülönülő szén nanocső kupacokat találtunk lendületesen futó csövekkel, ugyanúgy, mint a megfelelő SiO_2 hordozós mintánál. A megfigyelt kötegekre itt is jellemző volt, hogy az azt alkotó szén nanocsövek közel azonos átmérővel rendelkeznek és jó közelítéssel orientáltak. Vas alkalmazásakor a viszonylag egyenletesen fedett felületen a kobaltos mintához képest vastagabb csöveket találtunk. A két fémot tartalmazó katalizátor esetén minőségi romlást tapasztaltunk: a csövek mennyisége csökkent, a katalizátor szemcsék nem voltak egyenletesen borítva, a csövek átmérője nőtt, a minőség egyenetlenebb lett.

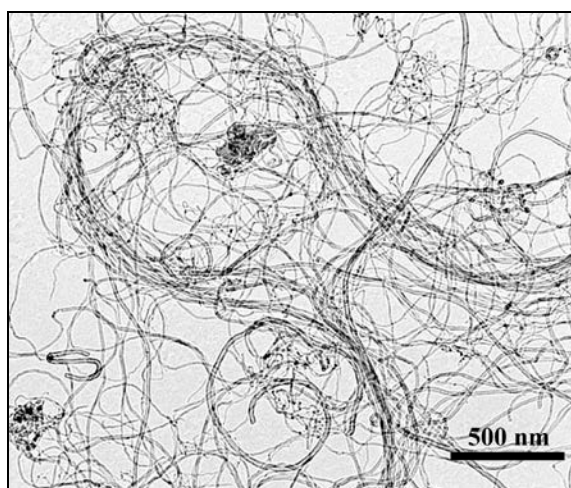
Az alumínium-hidroxid az előállítástól függően több-kevesebb vizet tartalmaz, amelynek egy részét megtartja a reakció után is. A kobaltot tartalmazó $\text{Al}(\text{OH})_3$ esetén gyér borítottságot tapasztaltunk, a csövek átmérője nem mutatott nagy eltéréseket. Ennél a hordozónál azt tapasztaltuk, hogy a vassal impregnált minta jobb eredményt adott, mint a kobaltot tartalmazó: a szemcsék egyenletesen fedettek voltak, de párhuzamos kötegeket itt sem láttunk. Az átmérőt tekintve nagyobb eltéréseket tapasztaltunk, mint a csak kobaltot tartalmazó minta esetén (**13. ábra**). Ha a katalizátor tömegváltozásának (pl. vízvesztés)

megfelelő vagy kisebb mértékű volt a szénlerakódás okozta tömegnövekedés, akkor korrekció hiányában a katalitikus aktivitás érték 0 vagy negatív érték lett (**2. táblázat**).



13. ábra Kobaltot, illetve vasat tartalmazó $\text{Al}(\text{OH})_3$ mintákon növesztett szén nanocsövek TEM képei: **a:** $\text{Co}/\text{Al}(\text{OH})_3$, **b:** $\text{Fe}/\text{Al}(\text{OH})_3$

A kobalt- és vas-acetáttal impregnált alumínium-hidroxid hordozó közel azonos átmérőjű csövekből felépülő szén nanocső kötegeket adott a katalizátor szemcséken lévő csövek mellett, amelyeknél az átmérő kis mértékben szórt (**14. ábra**).



14. ábra Kobaltot és vasat tartalmazó $\text{Al}(\text{OH})_3$ mintán növesztett szén nanocsövek TEM képe

A minta TEM képein látszik, hogy a szén nanocsövek mellett nem keletkezett számottevő mennyiségű amorf szén, tehát a $\text{Co,Fe}/\text{Al}(\text{OH})_3$ katalizátor különösen alkalmas arra nagyobb mennyiségű szén nanocső előállítására.

A lángpirolízissel előállított SiO_2 és Al_2O_3 kivételével az XRD vizsgálatok szerint az általunk kipróbált hordozók kristályos anyagok, amelyek a reakció körülményei között

elveszthetik szabályos szerkezetüket. A kapott eredményeket összevetve kiderült, hogy a hordozó kristályosságának, illetve, hogy mi annak fő anyagi összetevője nincs meghatározó jelentősége a minta aktivitását és szelektivitását tekintve. Megállapítottuk, hogy a hordozó pórusossága nem vagy csak alig hat a szén nanocső képződésére, és a szintézis szempontjából a hordozó nagy belső felülete nem meghatározó. A fém szerepét megvizsgálva kijelenthettük, hogy a szerkezetbe épített fémnek nincs katalitikus hatása, és csak a külső felületen diszpergált fémklasztereknek van katalitikus aktivitásuk és szelektivitásuk a szén nanocső szintézisében. Két fém együttes alkalmazásakor eltérő megfigyeléseket tettünk. A kapott katalitikus aktivitás értékek és szelektivitások arra utaltak, hogy a két fém között kialakuló kölcsönhatás mellett a hordozó és a fémek közötti kapcsolatnak is meghatározó szerepe kell, hogy legyen a katalizátor viselkedésében.

A katalizátorminták vizsgálata után megállapítjuk, hogy számos hordozó alkalmas szén nanocső szintézisére. A hordozó kioldhatóságát, a katalizátor aktivitását és a kapott szén nanocsővek minőségét figyelembe véve megfelelő hordozónak bizonyult a NaY-FAU, 13X-FAU, SiO_2 , Al_2O_3 és $\text{Al}(\text{OH})_3$.

5.2. A szén nanocső szintézis optimalizálása

Mint már korábban is említettük, és ahogy az irodalmi adatok is alátámasztják, minden egyes katalizátorhoz, illetve reaktánshoz külön meg lehet határozni az optimális reakcióparamétereket. A különböző rendszerek esetén eltérő körülmények között kapjuk a legjobb minőséget és a legnagyobb mennyiséget, ezért mérlegelésre van szükség a végső választásnál.

5.2.1. Különböző reaktánsok a szén nanocső szintézisében

A SiO_2 esetén impregnálás helyett ionadszorpcióval vittük fel a kívánt fémet. A Co/SiO_2 és Fe/SiO_2 katalizátorokkal, különböző reaktánsokkal végzett vizsgálatok eredményeit a **3. táblázatban** foglaltuk össze.

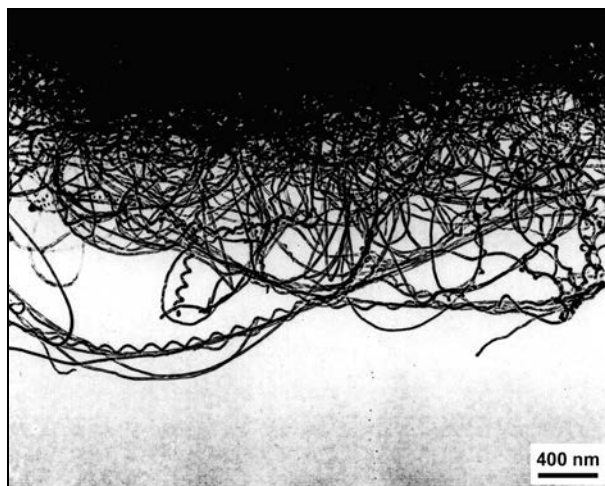
3. táblázat Különböző reaktánsok felhasználása szén nanocső szintézisére

katalizátor	reaktáns	katalitikus aktivitás (g/g)
Co/SiO ₂	acetilén	0,83
Fe/ SiO ₂		1,6
Co/ SiO ₂	propilén	0,2
Fe/ SiO ₂		0,39
Co/ SiO ₂	etilén	0,43
Fe/ SiO ₂		0,6
Co/ SiO ₂	metán	0
	n-pentán	0,29
	toluol	0
	metanol	0
	aceton	0,75

A táblázat adataiból látszik, hogy a telítetlen reaktánsok (acetilén, propén, etén) esetén a Fe/SiO₂ mutatott magasabb katalitikus aktivitás értékeket, ám a szénlerakódás nemcsak különböző átmérőjű szabálytalan csöveket, hanem szénszálakat is tartalmazott. A Co/SiO₂ számértéket tekintve kisebb aktivitást mutatott, ám a csövek jól grafitizáltak voltak, és csak nyomokban volt felfedezhető amorf szén a csövek felületén. A telítetlen szénforrásokkal kapott eredmények alapján a többi reaktáns esetén a kobaltot tartalmazó mintát használtuk.

A Co/SiO₂ katalizátornál a propén és etén közel azonos minőségű szén nanocsövet eredményezett, és csak az aktivitás értékében volt jelentős az eltérés. A propénnel végzett kísérlet után készített TEM képen jól láthatók a spirális szén nanocsövek, amelyek ennél a katalizátornál gyakran képződnek (**15. ábra**).

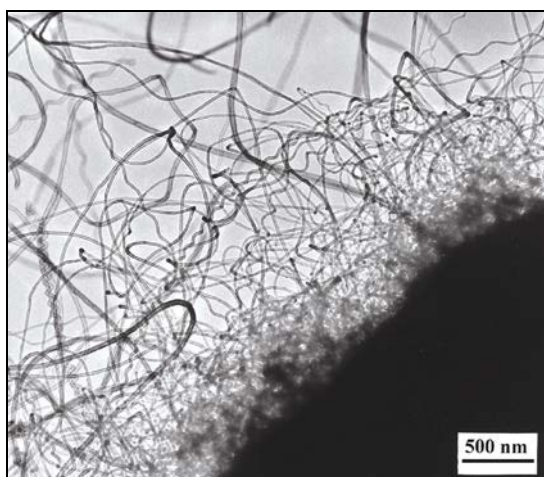
A metán az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között nem alkalmas reaktáns a szén nanocső szintézisében. A n-pentán már alkalmas reaktánsnak bizonyult: az aktivitása összehasonlíthatóvá tette a telítetlen szénforrásokkal, és a csövek minősége is megfelelő volt. Szénforrásként toluolt használva a katalizátor felületén alig mérhető mennyiségű változatos formájú szénképződményt figyeltünk meg a TEM vizsgálatok során.



15. ábra Co/SiO₂ mintán propén bontásával növesztett szén nanocső TEM képe

Az oxigén tartalmú reaktánsok (metanol, aceton) igen eltérő módon viselkedtek a reakcióban. A metanol elhanyagolható mennyiségű, a katalizátor felületének néhány részletén fellelhető változatos átmérőjű szén nanocsövet eredményezett.

A szén nanocső szintézisben elterjedten használt acetilént acetonnal átitatott kovaföldben nyomás alatt tárolják és szállítják laboratóriumi használatra. A gázkromatográfiás vizsgálat 10-15 %-os acetontartalmat mutatott ki a palackból kiengedett gázban, ezért az így nyert acetilén gáz elmaradhatatlan kísérője is figyelmet érdemel. Az acetonnal végzett kísérlettel kapott katalitikus aktivitás érték összehasonlítható a telítetlen szénhidrogénekével. A katalizátorszemcsék egyenletesen voltak borítva jó minőségű szén nanocsövekkel. A csövek átmérője hasonló volt a telítetlen reaktánsokkal kapottakhoz, míg a hosszuk valamivel nagyobb volt (**16. ábra**).



16. ábra Co/SiO₂ mintán aceton bontásával növesztett szén nanocső TEM képe

A reaktánsok között a katalitikus aktivitás értékek és a TEM képek alapján felállítható egy reaktivitási sorrend, amely jól jelzi, hogy a reaktánsok eltérő mértékben kapcsolódnak a katalizátor aktív helyeihez:

acetilén > aceton > etilén > n-pentán > propilén >> metanol = toluol >> metán.

Az eredményeket tekintve megállapítottuk, hogy a szén nanocső szintézisében a telítetlen reagensek reaktívabbak, mint a telített vegyületek, az acetilén pedig az olefineknél alkalmasabb a reakció számára. A toluol elég stabil vegyület, ezért kismértékű reaktivitása miatt nem használható. A metán nehéz dehidrogénezhetősége miatt zárható ki a lehetséges reagensek köréből az általunk alkalmazni kívánt hőmérséklettartományban, és körülmények között a többfalú szén nanocsövek szintéziséből.

A katalitikus aktivitásokat és a TEM képeket figyelembe véve az acetilén és az aceton jöhet szóba, mint reaktáns, ám a kezelhetőség szempontjából a disszugázt választottuk szénforrásnak.

5.2.2. A reakcióparaméterek hatása a szén nanocső szintézisére

Az eddigiekben egy adott paramétersor mellett hasonlítottuk össze a különböző katalizátorokat. A hordozók vizsgálta után kiemelt anyagok (NaY-FAU, 13X-FAU, SiO₂, Al₂O₃, Al(OH)₃) közül a szén nanocsövek tömeges termelésére leginkább alkalmas Co,Fe/Al(OH)₃ katalizátort választottuk ki arra, hogy megvizsgáljuk a reakcióparaméterek hatását a termék minőségére és mennyiségére.

A kísérletsorozat folyamán mindig csak egy reakciókörülményt módosítva határoztuk meg az acetilén-, a nitrogén áramának, a hőmérsékletnek és a katalizátor tömegének hatását az aktivitásra (**4. táblázat**), illetve a termékeket minőségileg is összehasonlítottuk. Az **5. táblázatban** található azok a tömegváltozás értékek, amelyeket a Co,Fe/Al(OH)₃ katalizátorra a különböző hőmérsékleteken határoztunk meg DTG vizsgálatokkal. Ennek ismeretében tudtuk elvégezni azt a korrekciót, amellyel pontosabban adhattuk meg a katalitikus aktivitás értékét. A 4.3. alfejezetben megadott (2) képlet szerint számolt korrigált katalitikus aktivitás értékek kerültek a **4. táblázat** megfelelő oszlopába. Az **4. táblázatban** feltüntetett szénhasznosítás százalékban megadott értéke a reakció hozamát mutatja, a számításhoz a 4.3. alfejezet (3) egyenletét használtuk fel.

4. táblázat A reakció paramétereinek változtatásával 30 perces reakcióidő mellett kapott aktivitásértékek

	bemérés (mg)	C ₂ H ₂ áram (ml/perc)	N ₂ áram (ml/perc)	hőmérséklet (°C)	katalitikus aktivitás (g/g)*	szénhasznosítás (%)
1.	60	20	80	720	1,90	20,4
2.	15	20	80	720	3,83	9,9
3.	120	20	80	720	2,28	48,8
4.	240	20	80	720	1,56	64,9
5.	60	5	80	720	1,21	50
6.	60	10	80	720	1,67	36,4
7.	60	30	80	720	2,51	18,4
8.	60	20	20	720	2,53	27,6
9.	60	20	160	720	2,16	22,7
10.	60	20	320	720	1,68	18,1
11.	60	20	80	620	3,13	34,3
12.	60	20	80	670	3,05	31,8
13.	60	20	80	770	2,27	24,5

* a katalizátor tömegcsökkenésével korrigált katalitikus aktivitás

5. táblázat A tömegvesztés mértéke és a 30 perces reakcióidő alatt bevitt szén mennyisége

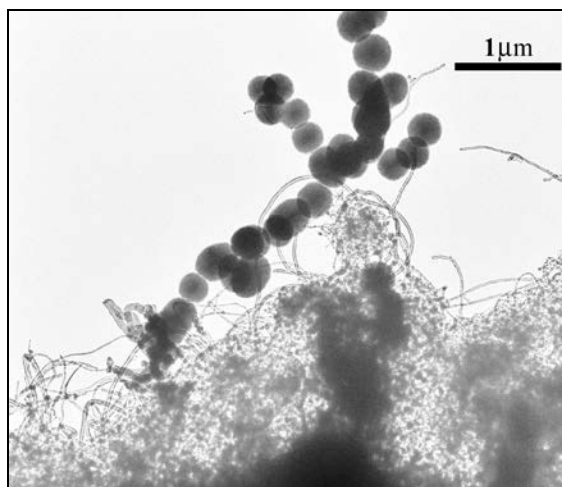
hőmérséklet (°C)	katalizátor tömegvesztése (%)	C ₂ H ₂ áram (ml/perc)	bevitt szén (g)
620	40,71	5	0,147
670	41,10	10	0,294
720	41,40	20	0,589
770	41,66	30	0,883

Az **4. táblázat** első sorában a kezdeti kísérleteknél alkalmazott körülmények között kapott eredmény szerepel, ezt használtuk összehasonlítási alapnak. A minőség értékelésekor az ettől eltérő megfigyeléseket írtuk le.

A katalizátor tömegének változtatásával azt tapasztaltuk, hogy 15 és 240 mg-nál szén nanocsövekből álló köteg alig képződött, de a borítottság egyenletes maradt. A bemérés növelésével, mint az várható volt, a szénhasznosítás mértéke is nőtt. Az egyes kísérletek során több fém, azaz katalitikus centrum került a rendszerbe, így több reaktáns tudott hasznosulni a reakció során.

A negyedére illetve felére csökkentett acetilén mennyiség esetén a csövek rendezetlen kupacokban voltak megfigyelhetők. 30 ml/perc acetilén áram alkalmazásakor időnként gyöngyszerűen elhelyezkedő kerek, amorf szénformákat figyeltünk meg a TEM felvételeken (**17. ábra**). A felvétel nagyítása során láthatóvá vált, hogy a fekete gömböcskéket egy világosabb kéreg veszi körbe. Valószínűsítjük, hogy a belső amorf

szénformát egy grafitréteg vonta be. A szénhasznosítás láthatóan csökkent, ami azzal magyarázható, hogy a katalizátornak adott paraméterek mellett korlátozott az acetilénbontó képessége. A reaktáns kisebb lineáris sebessége (a gázáram és a kvarccső átmérőjének hányadosa) tehát kedvezőbb, mert az acetilén úgy több időt tölt a reaktor aktív zónájában.

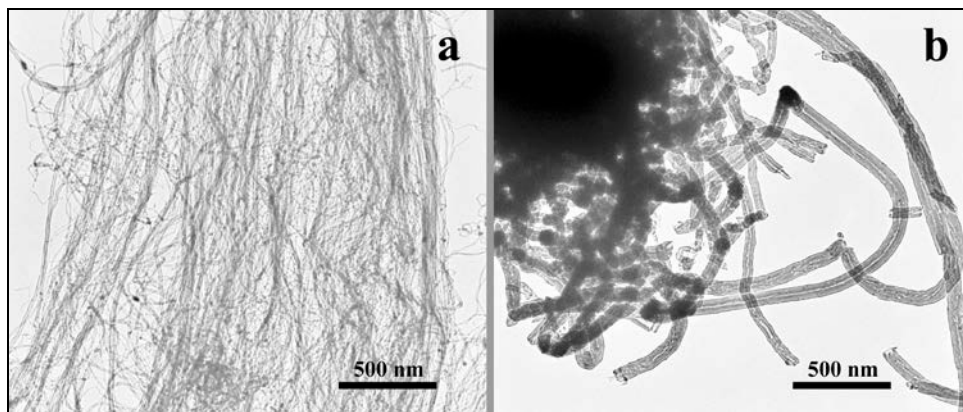


17. ábra Co,Fe/Al(OH)₃ minta TEM képe 30 ml/perc sebességű acetilénáram bontása után

20 ml/perc nitrogén áram esetén szintén megjelentek az amorf szén fekete gömböcskéi. Az eredetileg használnál nagyobb áramok mellett a minták minőségében nem tapasztaltunk változást. A szénhasznosításban bekövetkezett kismértékű csökkenés a nitrogén áram növelésével okozott lineáris sebesség növekedéssel értelmezhető.

A 620 °C, a 670 °C és a 720 °C-on végzett kísérletek között nem látszik számottevő különbség. 770 °C alkalmazásakor párhuzamos csöveket tartalmazó kötegeket nem találtunk, közepes borítottsággal vastag csövek voltak a katalizátor felületén (**18. ábra**).

Az eredményeket ismerve kiválaszthatjuk a legnagyobb katalitikus aktivitást vagy szénhasznosítást nyújtó paramétersort. A TEM megfigyeléseket is szem előtt tartva a katalitikus aktivitást tekintve a 620 °C-on, a szénhasznosítás esetén az 5 ml/perc acetilénárammal végzett kísérlet a megfelelő. A nagyobb mennyiségű szén nanocső előállítását figyelembe véve a 620-670 °C alkalmazása vagy a nagyobb (120 mg) katalizátorminta bemérésével végzett munka a célravezető.



18. ábra Co,Fe/Al(OH)_3 mintán különböző hőmérsékleten növesztett szén nanocsövek TEM képei: **a:** 620 °C, **b:** 770 °C

Az előkísérletek után a tömegtermelésre való áttérés volt a következő lépés, amellyel kellően nagy mennyiségű szén nanocső állítható elő a további munkákhoz. Az előző vizsgálatok tapasztalataival a Co,Fe/Al(OH)_3 katalizátor esetén gyorsan elvégezhető volt a megfelelő paraméterek meghatározása egy nagyobb kapacitású berendezésre, amellyel így naponta kb. 10 g olyan anyagot lehetett előállítani, mely még együtt tartalmazta a katalizátort (fémeket és hordozót) és az előállított szén nanocsövet.

A nagy kályhával 1 óra reakció idő alatt a rendszerbe kb. 1,76 g szén kerül és átlagosan a 0,5 g katalizátor bemérésével 1,7 g anyagot kaptunk. A Co,Fe/Al(OH)_3 termikus analízisével a derivatogramból kiderül, hogy az általunk használt hőmérsékleten a bemért anyag elveszíti tömegének 40,9 %-át, ami azt jelenti, hogy átlagosan 1,4 g ($1,4 \pm 0,3$ g) korrigált szénlerakódást kapunk 0,5 g katalizátor bemérésével.

Az említett átlagolások abból a körülbelül 130 reakcióból történtek, amelyeket a "tömegtermelés" céljából végeztünk, hogy elegendő mennyiségű anyagot állítsunk elő a további kísérletekhez.

5.3. Fizikai és kémiai módszer kombinálása szén nanocső előállítására

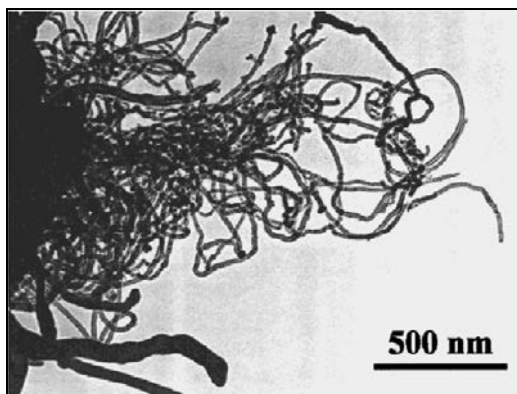
A nagy energiájú lézersugarak kis fémfelületre, 1 mm^2 tört részére való fókuszálásával oxidálni lehet azt. A fém vanádium felületén olyan szabályos mikro- és nanostruktúrák hozhatók létre, amelyeknek felülete három nagyságrenddel nagyobb, mint a fémé [110]. Az előzőekben leírtuk, hogy a hordozók esetén azoknak a külső felülete hasznos a szén nanocső szintézisében, ezért megvizsgáltuk a lézeres kezeléssel létrehozott nagy felületű fémoxid alkalmasságát a reakcióban.

A kísérletek során azokat a vanádium lapkákat használtuk fel, amelyeket a Kísérleti Fizika Tanszéken kezeltek számunkra. A lézeres megvilágítás idejétől függően kétféle felületi formát hoztak létre. Néhány másodperces kezelés hatására a megvilágítás helyén egy lapos, mozaikszerű kristályokat tartalmazó képződmény keletkezett. Ha 1 percig világították meg a felületet, amikor is a fém a fehér izzásig felmelegedett, akkor egy főként mikroméretű csövecskéket tartalmazó, kráter formájú vanádium-oxid réteg jött létre a kezelés helyén. A vanádium lapon képződő struktúrák a fémhez képest három nagyságrenddel nagyobb felülettel rendelkeznek. Az oxidréteg morfológiája olyan tényezőktől függ, mint (1) a tér- és időbeli hőmérsékletgradiens, amelyet az oxidáció reakciósebességében lévő inhomogenitások okoznak, (2) a felületi feszültség és (3) a transzport tulajdonságok (hővezetés és diffúzió) [111-112]. A fent leírt módon előállított mintákat kobalttal nem kezelt illetve kobalt(II)-oldattal megcseppentett formában megvizsgáltuk a szén nanocső előállításának körülményei között.

Ha a kobaltos kezelés elmaradt, akkor sem szén nanocső, sem szénszál nem képződött. A reakció körülményei között az acetilén bomlásából szénlerakódás történt, körülbelül 50-100 nm hosszúságú, 50 nm szélességű alakzatok képződtek a felületen. Maga a vanádium-oxid tehát inaktív a szén nanocső szintézisében.

A vanádium lapkán a kobalt(II)-acetát oldattal megcseppentett, mozaikszerű kristályokat tartalmazó képződmény a szintézist követően vastag, csörszerű szén nanostruktúrákat eredményezett a felületen. Ez az eredmény, de méginkább a mikrocövecskéket tartalmazó minta viselkedése arra utal, hogy a kobalt és a vanádium-oxid között kölcsönhatás alakul ki. A vanádium-oxid mikrocövecskék esetében főként szén nanocsövek keletkeztek, bár ezek mellett szálszerű struktúrák szintén megfigyelhetők voltak (**19. ábra**).

Ezeknek a szén nanocsöveknek sem a vastagsága (belső átmérő 3-8 nm, külső átmérő 7-25 nm), sem pedig a alakja nem volt egyenletes. Ezt valószínűleg csak kis mértékben lehet javítani a reakciókörülmények optimalizálásával. A minták katalitikus aktivitásának számszerű jellemzése az előző vizsgálatokkal ellentétben ebben az esetben a kis tömegek és a változatos termékösszetétel miatt nem ad értékelhető információt.



19. ábra Kobalt-oldattal kezelt vanádium-oxid mikrocövecskéken növesztett szén nanocsövek TEM képe

Ezek a kísérletek megmutatták, hogy a szén nanocsövek katalitikus úton történő előállítása során a hordozó és a katalizátorfém kölcsönhatásából a szintézis körülményei között *in situ* létrejövő ötvözet-jellegű anyag az aktív komponens a reakcióban.

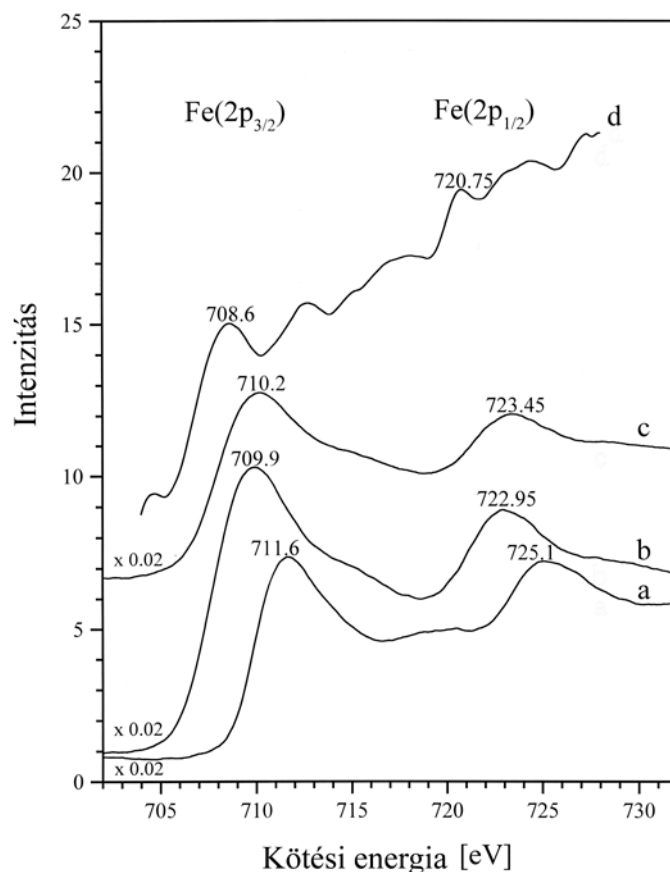
Esetünkben valószínűsíthető, hogy a kobalt és a hordozó anyaga a V-Co fázisdiagramnak megfelelően egy V_3Co összetételű ötvözetet képzett a folyamatot elősegítő redukív reakciókörülmények között.

5.4. A fémek oxidációs állapotának változása hordozós katalizátoron

Mint az az irodalmi bevezetőben is olvasható, a szén nanocsövek képződésének vizsgálata nyomán különböző mechanizmusokat írtak le, ám sok kérdés még megválaszolatlan. A hordozó és a katalizátor közötti kapcsolat természete, a fémek állapota a két fém tartalmazó rendszerekben, a feltételezhetően kialakuló ötvözet fajtája olyan kérdések, amelyek választ igényelnek. A katalizátorok *in situ* fotoelektron-spektroszkópiás (XPS) vizsgálata ebben segítséget nyújthat. A tömegtermelésre kiválasztott $Al(OH)_3$ hordozós mintákat vizsgáltuk meg ezzel a nagyműszeres eljárással.

5.4.1. $Fe/Al(OH)_3$ katalizátor vizsgálata

A $Fe/Al(OH)_3$ minta esetén a $Fe(2p_{1/2})$ és a $Fe(2p_{3/2})$ jel változását, eltolódását figyeltük négy lépésben (20. ábra).



20. ábra A Fe/Al(OH)₃ katalizátor *in situ* XPS felvétele a Fe(2p) régiójában: **a**: 60 perc 300 K-en történő vákuumos kezelés után, **b**: 20 perces 1000 K-en történő hőkezelés után, **c**: 60 perc 300 K-en végrehajtott acetilén (20 torr) adszorpció után, **d**: az acetilénes adszorpciót követő 60 perces 1000 K-en végrehajtott hőkezelés után

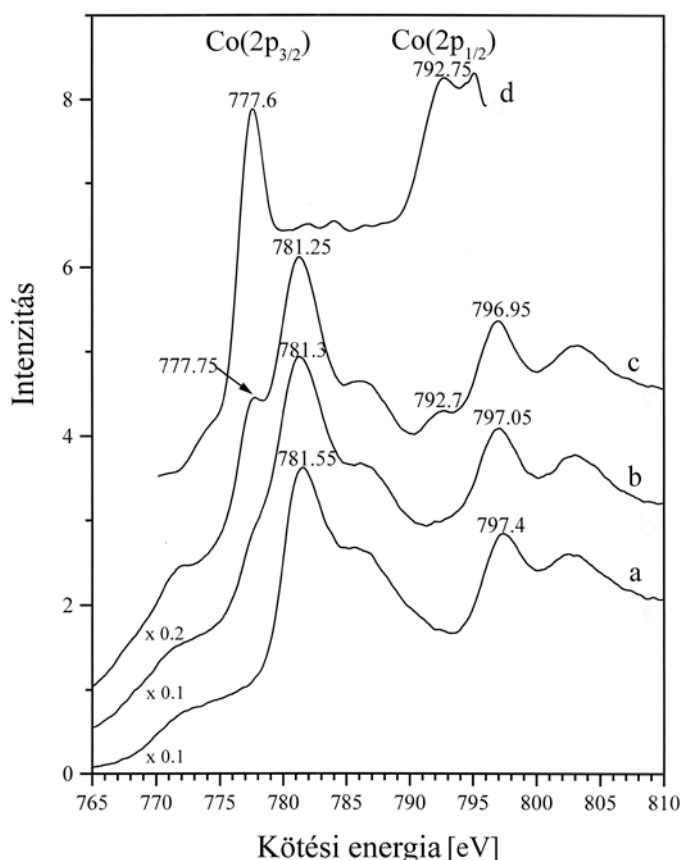
A 60 perces vákuumos kezelést követően a Fe 2p_{3/2} jele 711,6 eV-nál, a 2p_{1/2} pedig 725,1 eV-nál jelent meg (**20/a ábra**). Ezek az értékek közel vannak ahhoz, amit a FeO(OH) esetén figyeltek meg [113]. A 719,8 eV-nál látható széles „shake-up” (ún. elektrongerjesztéses) szatellit a Fe³⁺ ionra jellemző.

A 20 perces hőkezelést követően a kisebb kötési energiák felé való eltolódás figyelhető meg mindkét jel esetén, ami arra utal, hogy bizonyos fokú redukció történt 1000 K-en (**20/b ábra**). A minta acetilénnel való kezelése nem okozott jelentős változást a jelek helyzetében (**20/c ábra**). Ezzel ellentétben az acetilén adszorpcióját követő hőkezelés nyomán már jelentős változások történtek (**20/d ábra**). A Fe(2p_{3/2}) jele a kisebb kötési energiák felé tolódott el: 708,6 eV, és két szatellit csúcs jelent meg 413,5 és 718,0 eV-nál. Fontos megjegyezni, hogy még ilyen erős redukáló közegben sem jelent meg a tömbfázisú fémvasra jellemző csúcs 707 eV-nál. Feltételezzük, hogy a nagyobb kötési energiák a kisebb részecskeméretet jelzik, azaz a diszpergált rendszerben kevesebb a szomszédos

atom, mint a tömbfázisban, ezért a detektálható elektron is kevesebb. Ez maga után vonja, hogy az árnyékolás kevésbé hatékony, így a pálya kötési energiája a nagyobb energia irányába tolódik el. A nagy kötési energia különbséget azonban nem lehet csak ezzel magyarázni, ugyanis 1000 K elég magas hőmérséklet ahhoz, hogy a vasrészecskék agglomerációja végbemehessen. Úgy véljük, hogy vas-karbid (Fe_2C vagy Fe_3C) képződik, ami fontos szerepet játszik a megfigyelt kötési energiák elhelyezkedésében.

5.4.2. $\text{Co}/\text{Al}(\text{OH})_3$ katalizátor vizsgálata

A kobalt esetén szintén a $2p_{1/2}$ és a $2p_{3/2}$ jeleket figyeltük a vizsgálatok során, amelyek ugyanabban a lépésben követték egymást, mint a vasat tartalmazó mintánál (21. ábra).



21. ábra A $\text{Co}/\text{Al}(\text{OH})_3$ katalizátor *in situ* XPS felvétele a $\text{Co}(2p)$ régiójában: **a**: 60 perc 300 K-en történő vákuumos kezelés után, **b**: 20 perces 1000 K-en történő hőkezelés után, **c**: 60 perc 300 K-en végrehajtott acetilén (20 torr) adszorpció után, **d**: az acetilén adszorpciót követő 60 perces 1000 K-en végrehajtott hőkezelés után

A 300 K-en történő vákuumos kezelés után a $\text{Co}(2p_{3/2})$ jelét 781,55 eV-nál, a $\text{Co}(2p_{1/2})$ -ét pedig 797,4 eV-nál figyeltük meg (**21/a ábra**). A 787 eV-nál látható Co(II) állapotra jellemző tipikus szatellit csúcs oxid/hidroxid összetételre utal. A hőkezelés után a két csúcs eltolódását tapasztaltunk: 781,3 eV és 797,05 eV (**21/b ábra**). A $\text{Co}(2p_{1/2})$ jelénél 5 eV-tal magasabb energiánál jelentkező erős shake-up szatellit csúcs, és egy spin-pálya csatolás 15,5 eV-nál CoO képződését jelzik [114-115].

Az acetilén adszorpcióját követően egy új fotoemissziós csúcs jelent meg a $\text{Co}(2p_{3/2})$ jele mellett 777,75 eV-nál (**21/c ábra**). Az adszorpció utáni hőkezelés nyomán már jelentősebb változások voltak megfigyelhetők (**21/d ábra**). Minden CoO -ra jellemző sáv eltűnt a spektrumból. A két fő csúcs 777,6 eV-nál, illetve 792,75 eV-nál helyezkedett el, amely értékek a fémes kobaltra jellemzőek [116].

Megvizsgáltuk a szén jelét is az acetilénes adszorpciót követő hőkezelés után. A kobaltot tartalmazó minta esetén a $\text{C}(1s)$ jel 0,6 eV-tal magasabb energiaértéknél jelent meg, mint a Fe/Al(OH)_3 katalizátornál. Wester és munkatársainak leírása szerint a grafitos szén kötési energiája nagyobb, mint a karbidos széné [117]. Elfogadva ezt az állítást feltételezhetjük, hogy a Co/Al(OH)_3 katalizátoron főként grafitos szén keletkezik az acetilén bontása nyomán.

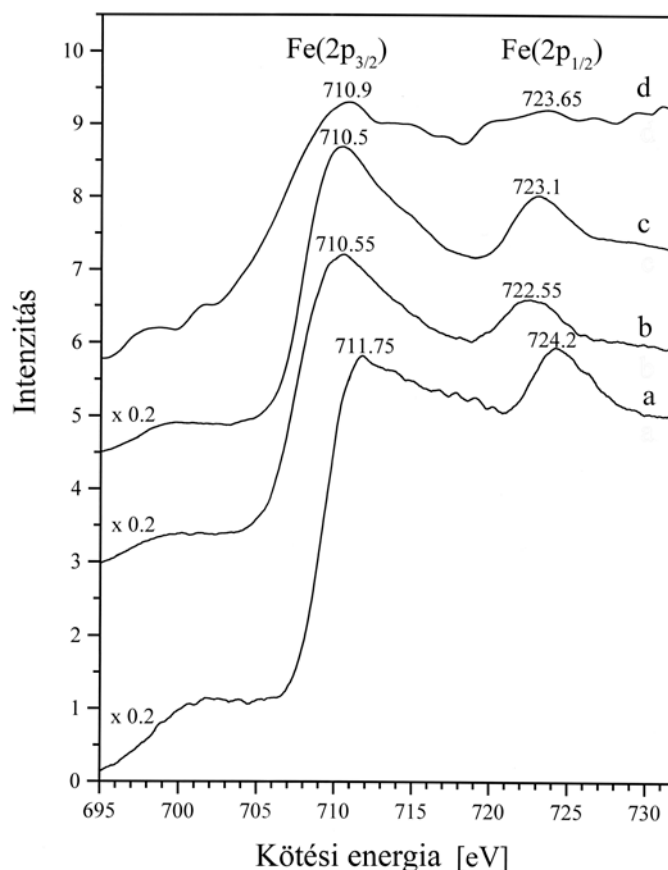
5.4.3. Co,Fe/Al(OH)_3 katalizátor vizsgálata

A kobaltot és vasat együtt tartalmazó katalizátor esetén mindkét fém elektronszerkezeti változásait nyomon követtük.

A **22. ábrán** mutatjuk be a katalizátor vastartalmának állapotában bekövetkező változásokat.

A 300 K-en vákuumban tartott (**22/a ábra**), majd utána hőkezelt mintánál (**22/b ábra**) a csúcsok helyei szinte azonosak voltak azokkal, amelyeket előzőleg a Fe/Al(OH)_3 egyfémű katalizátornál kaptunk, a jelek intenzitása és alakja azonban kis mértékben eltérő volt. Az acetilén adszorpciója nem okozott jelentős változást a spektrumban (**22/c ábra**).

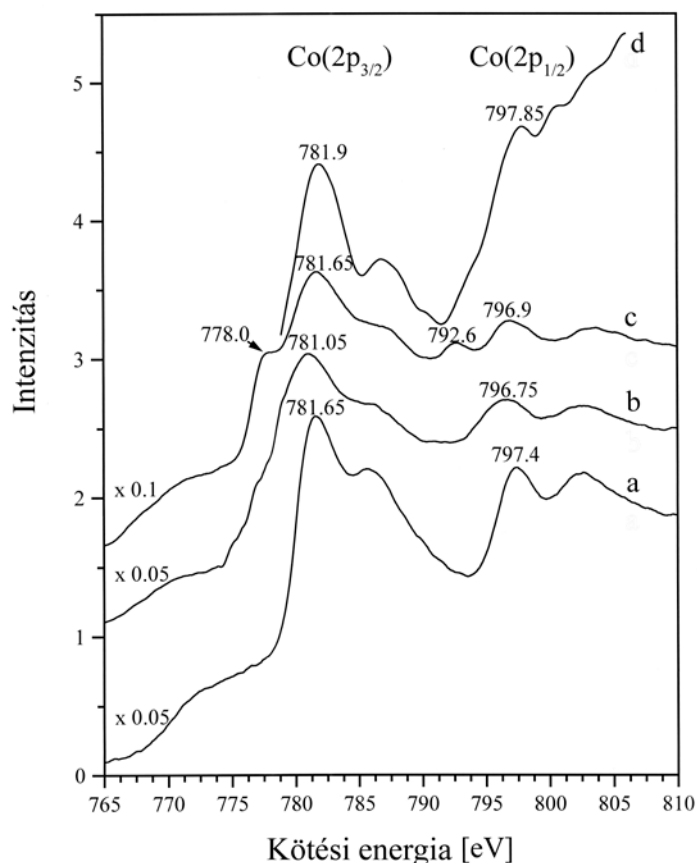
Az adszorpciót követő hőkezelés a $\text{Fe}(2p_{3/2})$ és a $\text{Fe}(2p_{1/2})$ jelét a magasabb kötési energiák felé toltta el (**22/d ábra**), szemben a Fe/Al(OH)_3 katalizátornál tapasztalt ellentétes irányú eltolódással (**20/c,d ábra**). A megfigyelt változást egy Co-Fe ötvözet képződésének tulajdonítjuk. Fontos megjegyezni, hogy hasonló eltolódást figyeltek meg a vas és a kobalt jelében a Fe,Co/TiO_2 kétfémű katalizátor vizsgálatakor a redukciós lépés után [118].



22. ábra A Co,Fe/Al(OH)₃ katalizátor *in situ* XPS felvétele a Fe(2p) régiójában: **a**: 60 perc 300 K-en történő vákuumos kezelés után, **b**: 20 perces 1000 K-en történő hőkezelés után, **c**: 60 perc 300 K-en végrehajtott acetilén (20 torr) adszorpció után, **d**: az acetilénes adszorpciót követő 60 perces 1000 K-en végrehajtott hőkezelés után

A **23. ábrán** a kobalt fotoemissziós jeleinek változásait lehet nyomon követni. Vas jelenlétében jelentős változások figyelhetők meg (**23/a,b ábra**) a Co(2p_{3/2}) és a Co(2p_{1/2}) jelekben a csak kobaltot tartalmazó minta spektrumával összehasonlítva (**21. ábra**).

Az acetilénes kezelés nyomán a felületen egy kevés kobalt redukált formába került, amit a vas jelenléte nélkül is megfigyeltünk (**23/c ábra**). Az adszorpciót követő hőkezelés után jelentős változásokat tapasztaltunk (**23/d ábra**). A tiszta fémes állapotot jelző 778 eV-nál lévő jel eltűnt. A 781,9 eV-nál megjelenő csúcs 0,9 eV-tal magasabban helyezkedik el, mint a nem redukált, hőkezelt kétfémes rendszerben megfigyelt jel. Ez a pozitív eltolódás a kobalt kötési energiájában szintén igazolja az ötvözet képződését. A fémes állapot átmeneti megjelenése 300 K-en azt jelzi, hogy a fémes forma az ötvözet képződés prekurzor állapota.

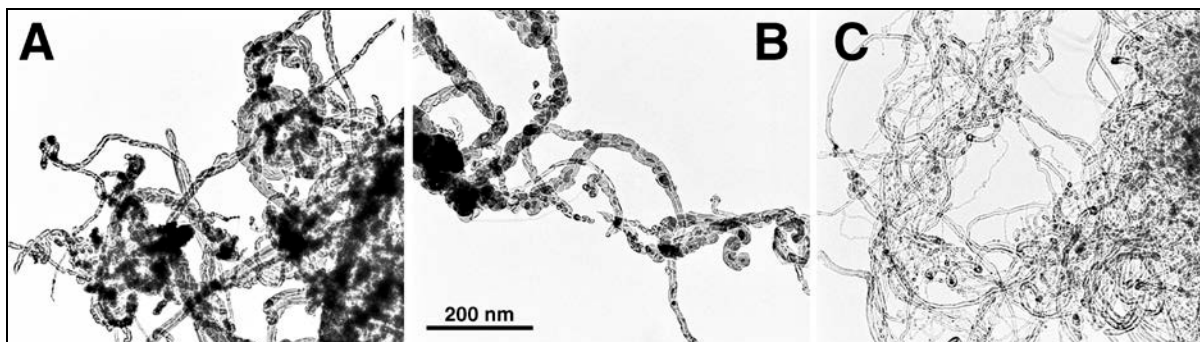


23. ábra A Co,Fe/Al(OH)₃ katalizátor *in situ* XPS felvétele a Co(2p) régiójában: **a**: 60 perc 300 K-en történő vákuumos kezelés után, **b**: 20 perces 1000 K-en történő hőkezelés után, **c**: 60 perc 300 K-en végrehajtott acetilén (20 torr) adszorpció után, **d**: az acetilénes adszorpciót követő 60 perces 1000 K-en végrehajtott hőkezelés után

A kétfémes katalizátoron lerakódott nagy mennyiségű szén esetén megvizsgáltuk a C(1s) jelet is. A kapott 284,65 eV kötési energia magasabb, mint a Fe/Al(OH)₃ katalizátoron mért karbidos széné. Ez az érték közel van a grafitos szén értékéhez, de közel van ahhoz is, amit C₆₀ fullerén és szén nanocső kölcsönhatásakor mértek Ar ion bombázással [119].

5.4.4. Kiegészítő TEM vizsgálatok

Az XPS mérések *in situ*, azaz a hordozók vizsgálata során alkalmazott körülményektől eltérő paraméterek mellett történtek, ezért érdemes az XPS berendezésből kikerülő mintákat transzmissziós elektronmikroszkóppal ellenőrizni.



24. ábra Az *in situ* XPS módszerrel vizsgált minták TEM felvétele az acetilén adszorpciót követő hőkezelés után: **A:** Co/Al(OH)₃, **B:** Fe/Al(OH)₃, **C:** Co,Fe/Al(OH)₃

A Fe/Al(OH)₃ katalizátor esetén vastagabb szálszerű képződményeket, szénszálakat találtunk a minta felületén (**24/a ábra**). A kobaltot tartalmazó minta hasonló viselkedést mutatott (**24/b ábra**). A képeken látható képződmények inkább tekinthetők szénszálaknak, mint szén nanocsöveknek.

A Co,Fe/Al(OH)₃ katalizátor teljesen eltérő képet mutatott: a felületen szén nanocsöveket láttunk (**24/c ábra**). Ez egyezett azzal a megfigyeléssel, amely szerint az XPS mérés csak a kétfémes mintánál mutatott ki egy speciális szénforma – nanocsövek – képződését.

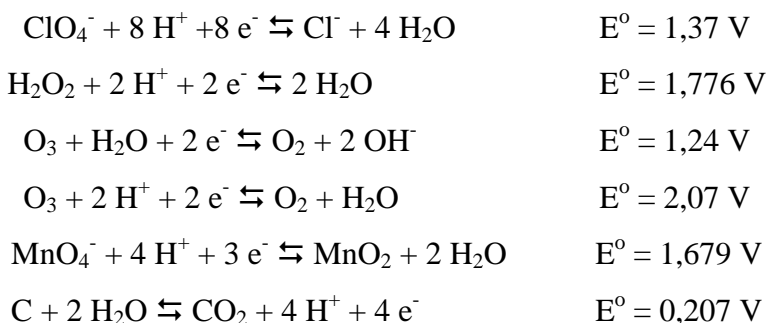
5.5. A szén nanocső tisztítása

Mint azt már a 2.2.3. alfejezetben említettük, minden előállítási mód után szükség van tisztításra, amely során el kell távolítani a katalizátort és a hordozót, illetve a szén nanocső mellett képződött egyéb szénformákat, elsősorban az amorf szenet. A tisztítási műveletek során célunk, hogy a lépések számát csökkentsük, amelynek egyik alapfeltétele egy hatékony oxidálószer alkalmazása.

5.5.1. Az amorf szén eltávolítása különböző oxidációs eljárásokkal

Az oxidációs tisztítási módszerek vizsgálatához a Co/13X-FAU katalizátort választottuk, amelyet a különböző hordozókkal végzett kísérletek után a kiemelt minták közé soroltunk. Első lépésben tömény HF oldatban végzett oldással eltávolítottuk a katalizátort a hordozóval együtt a termékek mellől. A következő feladat az amorf szén oxidációval történő elbontása volt, amelyhez perklórsavat, hidrogén-peroxidot, ózont és

kálium-permanganátot használtunk. A végbemenő folyamatokat jellemző oxidációs potenciálok a következők:



A szén oxidációja során a reagens nemcsak az amorf szénrel, hanem a szén nanocsővel is reakcióba lép. Az amorf szenet minden oldalról támadja az oxidálószer, míg a szén nanocsövet csak a végein, illetve a hibahelyeknél bontja, ezért az utóbbi reakció lassabb. Általánosan ismert, hogy a félfüllerénnel lezárt nanocső végek és a spirális nanocsövek nem stabilak, az oxidációs eljárás végére elreagálnak. Azt meg kell jegyezni, hogy az egyfalú szén nanocsövek esetében az oxidáció könnyebben játszódik le és a reaktivitás nő az átmérő csökkenésével [120].

Bár a perklórsav oxidációs potenciálja a többi reagenshez viszonyítva alacsony érdemes megvizsgálni, mert reakciója nyomán nem keletkezik oldhatatlan melléktermék. A vizsgálatot szobahőmérsékleten ajánlott végezni, mert 70 °C felett robbanás következhet be. Az elektronmikroszkópos felvételeken látható, hogy a szén nanocső mellett amorf anyag is maradt és a minta nem tartalmazott spirális szén nanocsöveket.

Savas közegben a hidrogén-peroxid jelentős oxidáló anyagnak tekinthető, ám a TEM képek szerint a reakció után még maradtak nagyobb, illetve elszórtan kisebb amorf szenet tartalmazó területek.

Az irodalomban többször leírt oxigénnel végzett tisztítási eljárással összehasonlítva a gáz halmazállapotú ózon a szénrel alacsonyabb hőmérsékleten reagál [121]. Vizes közegben az oxidációs potenciálja még a perklórsavénál is kisebb, ám savas közegben jelentősen megnő az oxidáló képessége. A folyadék fázisban végzett reakció után a minta TEM felvételein kevés szennyező anyag figyelhető meg.

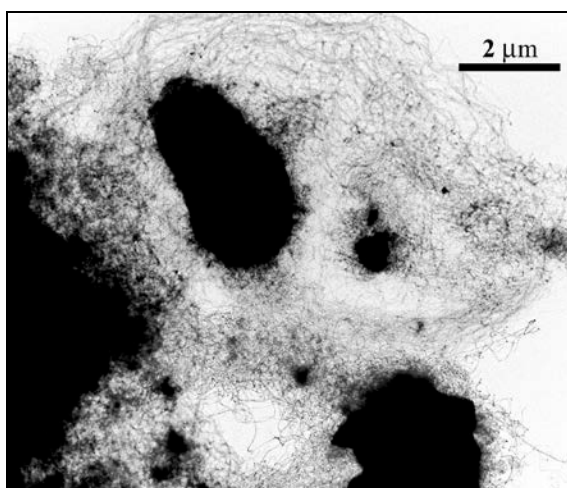
A kálium-permanganáttal, mint közepes erősségű oxidálószerrel savas közegben végzett oxidáció hozta a legjobb eredményt, ugyanis a szén nanocsövek mellől sikerült szinte teljes mértékben eltávolítani az amorf szennyezőket, azaz ezzel a reagenssel lehet a legjobb kitermelést és a leghatékonyabb tisztítást elérni. Az előbbi reagensekkel végrehajtott reakciókban nem keletkezett szilárd melléktermék, míg itt számolni kell a

mangán-dioxiddal, ezért a szilárd szennyező eltávolításához a mintát tömény sósavval kell kezelni, így éppen ennél az oxidálószernél nő eggyel a tisztítási lépések száma.

Az eredményekből kitűnik, hogy nincs egyértelmű összefüggés az oxidációs potenciál és az oxidáció sebessége között, mindamellett megállapítható, hogy a szén reakciója ózonnal, perklórsavval, illetve hidrogén-peroxiddal az alkalmazott reakciókörülmények között meglehetősen lassú. A reakció sebességét a szennyeződésként jelen lévő átmenetifémek növelhetik, mint azt korábban a szén elgázosításánál (gasification) tapasztalták [122], ezért lehetséges az, hogy éppen a lépések során bevitt szennyeződéseknek van pozitív hatása az oxidatív tisztításra.

5.5.2. A Co,Fe/Al(OH)_3 katalizátorral nyert minta tisztítása

A különböző hordozós katalizátorok közül kiválasztott Co,Fe/Al(OH)_3 alkalmazásakor az elektronmikroszkópos felvételekből kitűnt, hogy a szén nanocső mellett nem keletkezett számottevő mennyiségű amorf szén (**25. ábra**). Ez a tény a tisztítás folyamatát lényegesen egyszerűbbé teheti, mert az amorf szén eltávolításához szükséges oxidációs eljárás elhagyható.



25. ábra Co,Fe/Al(OH)_3 katalizátoron növesztett tisztítatlan szén nanocső képe

A folyamat első lépése a tömény NaOH oldattal való kezelés, amely során a hordozó anyagát kioldjuk a termékek mellől. A termikus vizsgálat eredményének és a katalizátor katalitikus aktivitásának ismeretében kiszámítottuk, hogy a feladat során az első kezelés után a katalizátor tömegének kb. 70-80 %-át, egy második NaOH oldatban való

oldás után pedig összesen megközelítőleg 94 %-át sikerült kioldani a szén nanocső mellől. Ha az oldás műveletét 150 °C-on autoklávban végeztük el, nem nőtt a tisztítás hatásfoka. A minta elektronmikroszkópos vizsgálata során nem láttunk összefüggő sötét részeket, amelyek fel nem oldott katalizátorra utalhatnak. A ki nem oldott katalizátor nagy valószínűséggel csak egy oxidációs lépéssel távolítható el, ugyanis feltételezésünk szerint egy amorf szénréteg, vagy egy azt körülvevő szén nanocső akadályozza meg az oldást.

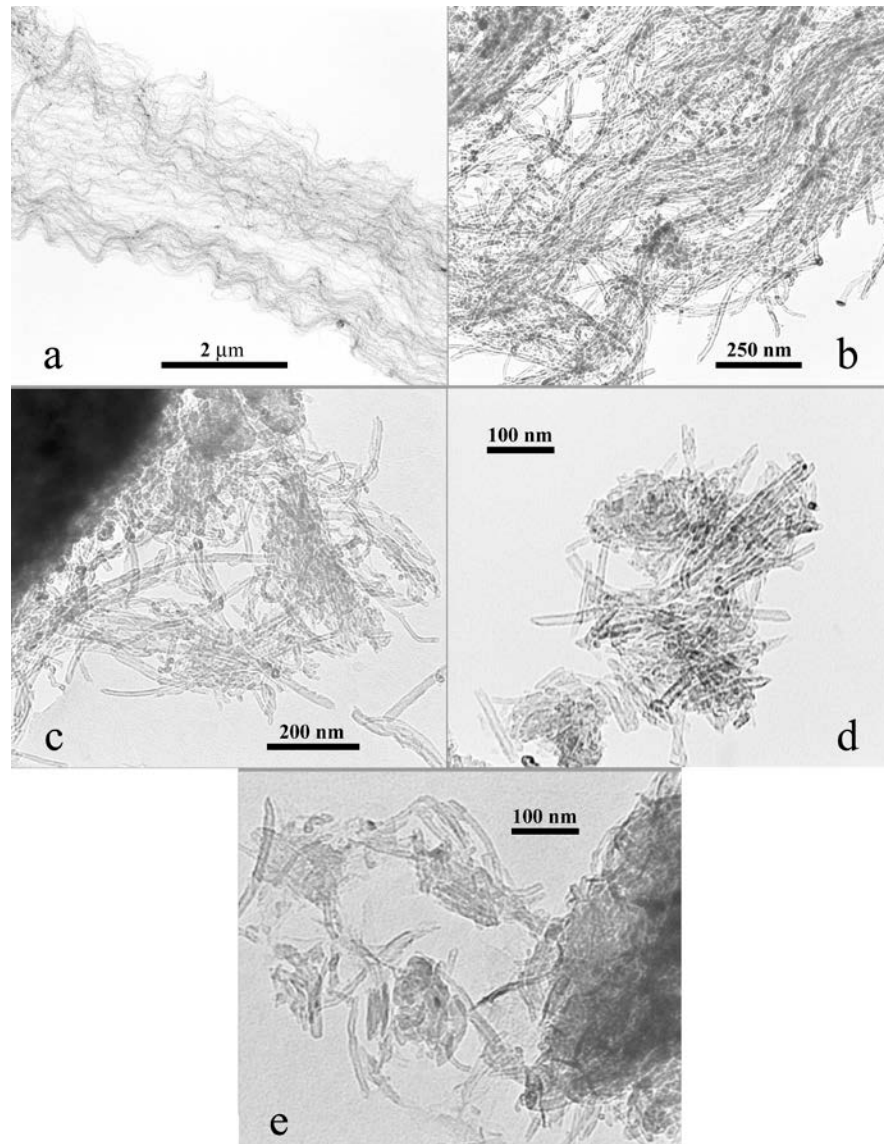
A katalizátor eltávolítása utáni következő lépés általános esetben az amorf szén kivonása a szén nanocső mellől. Ha a csekély, a további műveleteket nem zavaró amorf szén el akarjuk távolítani a szén nanocső mellől, akkor a már említett oxidálószeresek közül kálium-permanganátot hívhatjuk segítségül. Ha a leírt 8 órán túl is folytatjuk az oxidációt, akkor a bemért tömeg 10-30 %-át veszítjük el. Ez a folyamat függ a reakció idejétől és a tisztítási eljárás alá vetett szén nanocső minőségétől.

5.6. A szén nanocső aprítása

A tisztított szén nanocsővek nagyobb mennyiségben való előállítására lehetővé tette, hogy egy mechanikai módszer segítségével azokon módosítást valósítsunk meg. A 2.2.3 fejezetben bemutatott módosítási eljárások közé sorolható a szén nanocsővek rövidebb fragmentumokra való bontása, amelyre már ismert néhány kis kapacitású módszer. Az általunk használt mechanikai őrléssel viszont gramm nagyságrendű aprított szén nanocsövet lehet előállítani, amelyet a már ismert módon megtisztítva lehet más területeken felhasználni.

A művelet során a Co,Fe/Al(OH)_3 katalizátorral előállított mintákat használtuk fel. Mint az várható, az aprítás mértéke a szén nanocsővekkel ütköző fémgolyók mennyisége mellett függvénye az őrlési időnek is (**26. ábra**).

A mechanikai kezelés előtt a minta TEM képein helyenként megfigyelhetők azok a kötegek, amelyben közel párhuzamosan helyezkednek el a szén nanocsővek (**26/a ábra**). A csővek hosszának meghatározásához a TEM képeken a nagyítást csökkenteni kellene, amivel együtt jár, hogy a meghatározás egyre pontatlanabbá válik. Az általunk készített legkisebb nagyítású képen lévő nanocső kötegek látható szakasza is meghaladta a 15 μm -t. 54 óra elteltével ez a fajta elrendeződés még látható, ám kisebb mértékben, mintegy jelezve, hogy a mechanikai behatás ezt a szabályosságot elkezdte megbontani (**26/b ábra**).

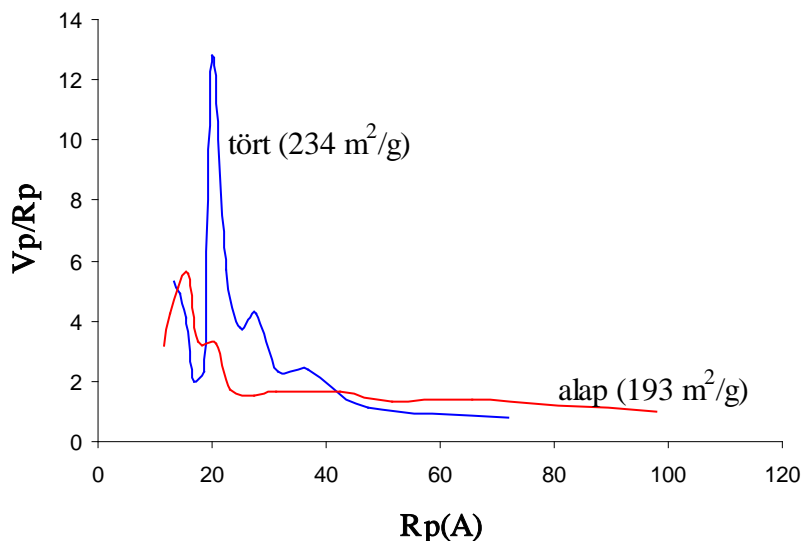


26. ábra Co,Fe/Al(OH)₃ katalizátoron növesztett tisztítatlan szén nanocsövek különböző ideig végzett mechanikai őrlése után készített TEM képei: **a:** 0 óra, **b:** 54 óra, **c:** 90 óra, **d:** 110 óra, **e:** 150 óra

A 90 óra mechanikai őrlés után vizsgált mintán a párhuzamos csöveket tartalmazó kötegek eltűntek. Az eredetinél rövidebb csöveket az adhézio szabálytalan halmazokba rendezte (**26/c ábra**). 110 óra elteltével az aprítás elégséges mértékűnek tekinthető, ugyanis a megfelelően nagymértékű nagyítással készített képeken 80-190 nm hosszúságú szén nanocső fragmentumokat találtunk, amelyek közül leggyakrabban megfigyelhető a kb. 120 nm hosszúságú (**26/d ábra**). Ez a méret már megfelelő ahhoz, hogy a szén nanocsöveket a korábban említett felhasználási területeken alkalmazzák. 150 órás mechanikai kezelés után

már a csövek nagymértékben összetöredeznek, azaz az aprítási idő további növelésével a kívánt célra már alkalmatlan fragmentumok képződnek (26/e ábra).

A 110 órán keresztül kezelt mintáról készített pórusméret-eloszlás vizsgálat eredménye a meghatározott BET felülettel együtt a 27. ábrán látható az eredeti mintával összehasonlítva. A grafikon vízszintes tengelyén a pórusátmérő értékét tüntettük fel (\AA), a függőleges tengelyen a pórustérfogat és a pórusátmérő hányadosa szerepel.



27. ábra A kiindulási és a 110 órán keresztül tört szén nanocső minták pórusméret eloszlása

Az eredeti szén nanocső esetében nem adható meg meghatározó érték, aminek az oka az, hogy a csövek többségének zártak a végei. A mechanikai eljárással végzett aprítást követően éles maximum figyelhető meg 2,2 nm-nél, illetve két kisebb csúcs 3 és 3,8 nm-nél. A kezelés után tehát megnőtt a felület, egységesebbé vált pórusméret, és csökkent a hossz/átmérő arány.

6. Összefoglalás

A dolgozatban a tudományos érdeklődés középpontjában álló szén nanocsövek katalitikus szintézisével, tisztítási lehetőségeivel és módosításával foglalkoztunk.

Megvizsgáltuk különböző hordozókkal készített kobaltot és vasat tartalmazó katalizátorminták viselkedését a szén nanocső szintézisében. Hordozóként zeolitokat (NaA-LTA, KL-LTL, NaY-FAU, 13X-FAU) MCM-szerkezeteket (MCM-41, Co-MCM-41, Si-MCM-48, Al-MCM-48), különböző szerkezetű SiO_2 -ot, CaCO_3 -ot, MgO -ot, Al_2O_3 -ot és $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ot alkalmaztunk, amelyeknél változatos viselkedést tapasztaltunk az adott reakciókörülmények között. Megállapítottuk, hogy a hordozó kioldhatóságát, elérhetőségét, a katalizátor aktivitását és a kapott szén nanocsövek minőségét figyelembe véve a felsoroltak közül megfelelő hordozónak bizonyult a NaY-FAU, 13X-FAU, SiO_2 , Al_2O_3 és $\text{Al}(\text{OH})_3$.

A kiválasztott hordozók közül az ionadszorpcióval előállított Co/ SiO_2 minta alkalmazásával megvizsgáltuk különböző reaktánsok (acetilén, propén, etén, metán, n-pentán, toluol, metanol, aceton) felhasználhatóságát a szén nanocső szintézisében. Eredményeink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a reakcióban az acetilén a legalkalmasabb szénforrás.

A Co/13X-FAU katalizátormintán a szén nanocsövek mellett képződött egyéb szénformák eltávolítására különböző oxidálószerket (HClO_4 , H_2O_2 , O_3 , KMnO_4) vizsgáltunk meg. Megfigyeltük, hogy a kompetitív oxidációban a kálium-permanganát képes a leghatékonyabban eltávolítani az amorf szenet.

A szén nanocsövek tömegtermelésére kiválasztott Co,Fe/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ katalizátor felhasználásával megvizsgáltuk az acetilén- és a nitrogén áram, a katalizátor tömegének és a reakció hőmérsékletének hatását a képződő szén nanocsövek minőségére és mennyiségére. Eredményeink azt mutatták, hogy a nagy katalitikus aktivitás és a nagy szénhasznosítás eltérő paramétersor mellett teljesül. Gazdasági szempontból nemcsak a magas aktivitás, hanem a nagy szénhasznosítás is fontos. A jelenlegi szinten a nanocső szintézis szempontjából a katalitikus aktivitás a fontosabb mennyiségi tényező a szelektivitás mellett.

Az *in situ* fotoelektron-spektroszkópiás (XPS) vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a Co,Fe/Al(OH)₃ minta esetén a szén nanocső képződésének körülményei között egy kobalt-vas ötvözet alakult ki, amely aktív katalizátorként működött a szintézisben. Megfigyeléseink szerint ennek a katalizátornak az alkalmazásával a szén nanocső mellett elhanyagolható mennyiségű amorf szén képződött.

A szén nanocsövek kisebb fragmentumokra való bontása olyan hasznosítási területeken fontos, mint pl. a hidrogéntárolás, a molekulaszűrőként való alkalmazás és nanokompozitok készítése. Megállapítottuk, hogy mechanikai úton elvégezhető a katalitikusan előállított szén nanocsövek törése, 10-50 gramm nagyságrendben állítottunk elő főleg kb.120 nm hosszúságú nanocső fragmentumokat.

Fizikai és kémiai módszerek kombinálásával sikeresen valósítottuk meg szén nanocsövek előállítását. A lézerrel kialakított vanádium-pentaoxid mikrocövecskék a kobalt-acetáttal olyan fázist alakítottak ki, amelyek katalitikusan aktívnak bizonyultak a szén nanocsövek szintézisében. Esetünkben valószínűsítettük, hogy a kobalt és a vanádium a redukív körülmények között ötvözetet képzett.

7. Irodalom

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., *Nature* **318** (1985) 162.
2. Iijima S., *Nature* **354** (1991) 56.
3. Goodman, D. W., Kelley, R. D., Madey, T. E., Yates, J. T., Jr., *J. Catal.* **63** (1980) 226.
4. Bonzel, H. P., Krebs, H. J., *Surf. Sci.* **91** (1980) 499.
5. Tibbetts G. G., *NATO-ASI Carbon filaments and nanotubes: common origins, differing applications?*, June 19-30, 2000 Budapest, Hungary.
6. Hughes, T. V., Chambers, C. R. (June 18, 1889) Manufacture of Carbon 'filaments', US Patent 405,480.
7. Davis, W. R., Slawson, R. J., Rigby, G. R., *Nature* **171** (1953) 756.
8. Van Stiphout P. C. M., Stobbe D. E., Scheur F. T. H., Geus J. W., *Appl. Catal.* **40** (1988) 219.
9. La Cava A. I., Bernardo C. A., Trimm D. L., *Carbon* **20** (1982) 219.
10. Sacco A., Geurts F. W. A. H., Jablonski G. A., Lee S., Gately R. A., *J. Catal.* **119** (1989) 322.
11. Wagner R. S., Ellis W. C., *Trans AIME* **233** (1965) 1053.
12. Baker, R. T. K., Barber, M. A., Harris, P. S., Feates, F. S., Waite, R. J., *J. Catal.* **26** (1972) 51.
13. Baird T., Fryer J. R., Grant B., *Carbon* **12** (1974) 591.
14. Oberlin A., Endo M., Koyama T., *J. Crystal Growth* **32** (1976) 335.
15. Tibbetts G. G., *J. Crystal Growth* **66** (1984) 632.
16. Baker R. T. K., Harris P. S., Thomas R. B., Waite R. J., *J. Catal.* **30** (1973) 86.
17. Baker R. T. K., *Carbon* **27** (1989) 315.
18. Coenen J. W., Van Merteen R. Z. C., Rinijten H., *Proc. 5th Intern. Cong. Catal.* **1** (1972) 671.
19. Dalmai-Imelik G., Leclercq C., Massadier J., Maubert-Franco A., Zalhout A., *Jap. J. Appl. Phys. Suppl.* **2** (1974) 489.
20. Boehm H. P., *Carbon* **11** (1973) 583.
21. Baker, R. T. K., Harris, P. S., Terry S., *Nature* **253** (1975) 37.
22. Tibbetts G. G., Endo M., Beetz C. P. Jr., *Sampe J.*, Sept./Oct. (1986) p. 30.
23. Endo M., Kim C., Nishimura K., Fujino T., Miyashita K., *Carbon* **38** (2000) 183.
24. Dresselhaus M. S., Williams K. A., Eklund P. C., *MRS Bulletin* November, 1999 p. 45.
25. Chambers A., Park C., Baker R. T. K., Rodriguez N. M., *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4253.
26. Rodriguez N. M., Kim M. S., Baker R. T. K., *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13108.
27. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R., *Nature* **37** (1990) 354.
28. Boehm H. P., *Carbon* **35** (1997) 581.
29. Li Z. G., Fagan P. J., Liang L., *Chem. Phys. Lett.* **207** (1993) 148.
30. Dagani R., *C&EN* **79** (1998) 9.
31. Biró L. P., Bernardo C. A., Tibbetts G. G., Lambin Ph., *Carbon filaments and nanotubes: common origins, differing applications?*, Dordrecht, Kluwert Academic Publishers, 2001, p 219.

-
32. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 1804.
 33. Collins P. G., Avouris P., *Scientific American* December (2000) 38.
 34. Ebbesen T. W., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** (1994) 235.
 35. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 494.
 36. Charlier J. C., Michenaud J. P., *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 1858.
 37. Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K., *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L346.
 38. Tans S. J., Verschueren A. R. M., Dekker C., *Nature* **393** (1998) 49.
 39. Che G., Lakshmi B. B., Fisher E. R., Martin C. R., *Nature* **393** (1998) 346.
 40. Wong S. S., Wooley A. T., Joselevich E., Cheung C. L., Lieber C. M., *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 8557.
 41. Dai H., Hafner J. H., Rinzler A. G., Colbert D. T., Smalley R. E., *Nature* **384** (1996) 147.
 42. Subramoney S., Rouff R. S., Lorents D. C., Chan B., Malhotra R., Dyer M. J., Parvin K., *Carbon* **32** (1994) 507.
 43. Cowley J. M., Liu M., *Micron* **25** (1994) 53.
 44. Grobert N., Mayne M., Terrones M., Sloan J., Dunin-Borkowski R. E., Kamalakaran R., Seeger T., Terrones H., Ruhle M., Walton D. R. M., Kroto H. W., Hutchinson J. L., *Chem. Commun.* (2001) 471.
 45. Tsang S. C., Chen Y. K., Harris P. J. F., Green M. L. H., *Nature* **372** (1994) 159.
 46. Chu A., Cook J., Heesom R., Hutchison J. L., Green M. L. H., Sloan J., *Chem. Mater.* **8** (1996) 2751.
 47. Long R. Q., Yang R. T., *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 2058.
 48. Calvert P., *Nature* **399** (1999) 210.
 49. Ebbesen T. W., Ajayan P. M., *Nature* **358** (1992) 220.
 50. Ajayan P. M., Lambert J. M., Bernier P., Barnedette L., Colliex C., Planeix J. M., *Chem. Phys. Lett.* **215** (1993) 509.
 51. Bethune D. S., Kiang C. H., de Vries M. S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R., *Nature* **363** (1993) 606.
 52. Seraphin S., Zhou D., Jiao J., Withers J. C., Luotfy R., *Nature* **362** (1993) 503.
 53. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E., *Chem. Phys. Lett.* **243** (1995) 49.
 54. Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y. H., Kim S. G., Rinzler A. G., Colbert D. T., Scuseria G., Tomanek D., Fischer J. E., Smalley R. E., *Science* **273** (1996) 483.
 55. Laplaze D., Bernier P., Maser W. K., Flamant G., Guillard T., Loiseau A., *Carbon* **36** (1998) 685.
 56. Yacamàn M. J., Yoshida M. M., Rendon L., Santiesteban J. G., *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 202.
 57. Ivanov V., B.Nagy J., Lambin P., Lucas A., Zhang X. B., Zhang X. F., Bernaerts D., Van Tendeloo G., Amelinckx S., Van Landuyt J., *Chem. Phys. Lett.* **223** (1994) 329.
 58. Ivanov V., Fonseca A., B.Nagy J., Lucas A., Lambin P., Bernaerts D., Zhang X. B., *Carbon* **33** (1995) 1727.
 59. Siska A., Hernadi K., Kiricsi I., Rojik I., B.Nagy J., *Electronic properties of novel materials – Progress in molecular nanostructures, XII. International Winterschool* (Ed. Kuzmany H.), Woodbury, 1998, p. 20-24.
 60. Hernadi K., Fonseca A., B.Nagy J., Bernaerts D., Lucas A., *Carbon* **34** (1996) 1249.

61. Fonseca A., Hernadi K., Piedigrosso P., Colomer J. F., Mukhopadhyay K., Doome R., Lazarescu S., Biro L. P., Lambin Ph., Thiry P. A., Bernaerts D., B.Nagy J., *Appl. Phys. A* **67** (1998) 11.
62. Hernadi K., Konya Z., Siska A., Kiss J., Oszko A., B.Nagy J., Kiricsi I., submitted to *J. Mat. Chem. Phys.*
63. Fonseca A., Hernadi K., Piedigrosso P., Biro L. P., Lazarescu S. D., Lambin P., Thiry P. A., Bernaerts D., B.Nagy J., *Electrochem. Sci. Proc.* **97-14** (1997) 884.
64. Ci L., Wei B., Liang J., Xu C., Wu D., *J. Mater. Sci. Lett.* **18** (1999) 797.
65. Li Y. L., Yu Y. D., Liang Y., *J. Mater. Res.* **12** (1997) 1678.
66. Sen R., Govindaraj A., Rao C. N. R., *Chem. Phys. Lett.* **267** (1997) 276.
67. Terrones M., Grobert N., Olivares J., Zhang J. P., Terrones H., Kordatos K., Hsu W. K., Hare J. P., Townsend P. D., Prassides K., Cheetham A. K., Kroto H. W., Walton D. R. M., *Nature* **388** (1997) 52.
68. Rao C. N. R., Sen R., Satishkumar B. C., Govindaraj A., *Chem. Commun.* (1998) 1525.
69. Fan S., Chapline M. G., Franklin N. R., Tomber T. W., Cassell A. M., Dai H., *Science* **283** (1999) 512.
70. Ajayan P. M., *Chem. Rev.* **99** (1999) 1787.
71. Ren Z. F., Huang Z. P., Xu J. W., Bush P., Siegal M. P., Provencio P. N., *Science* **282** (1998) 1105.
72. Kind H., Bonard J.-M., Emmenegger C., Nilsson L.-O., Hernadi K., Maillard-Schaller E., Schlappbach L., Forro L., Kern K., *Adv. Mater.* **11** (1999) 1285.
73. Dai H., Rinzler A. G., Nikoleav P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E., *Chem. Phys. Lett.* **260** (1996) 471.
74. Satishkumar B. C., Govindaraj A., Sen R., Rao C. N. R., *Chem. Phys. Lett.* **293** (1998) 47.
75. Cheng H. M., Li F., Su G., Pan H. Y., He L. L., Sun X., Dresselhaus M. S., *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 3283.
76. Nikolaev P., Bornikowski M. J., Bradley R. K., Rohmund F., Colbert D. T., Smith K. A., Smalley R. E., *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 91.
77. Colomer J.-F., Bister G., Willems I., Konya Z., Fonseca A., Van tendeloo G., B.Nagy J., *Chem. Commun.* (1999) 1343.
78. Hsu W. K., Hare J. P., Terrones M., Kroto H. W., Walton D. R. M., Harris P. J. F., *Nature* **377** (1995) 687.
79. Matveen A. T., Golberg D., Novikov U. P., Klimkovich L. L., Bando Y., *Carbon* **39** (2001) 155.
80. Jiang Y., Wu Y., Zhang S., Xu C., Yu W., Xie Y., Qian Y., *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 12383.
81. Howard C., US Patent 5,753,088, May 19, (General Motors), 1998.
82. Biro L. P., Ehlich R., Tellgmann R., Gromov A., Krawetz N., Tschaplyguine M., Pohl M. M., Zsoldos E., Verstey Z., Horvath Z. E., Cambell E. B., *Chem. Phys. Lett.* **306** (1999) 155.
83. Moreno J. M. C., Yoshimura M., *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 741.
84. Hsu W. K., Zhu Y. Q., Strasobares S., Terrones H., Grobert N., Takikawa H., Hare J. P., Kroto H. W., Walton D. R. M., *Appl. Phys. A* **68** (1999) 493.
85. Tang Z. K., Zang L., Wang N., Zhang X. X., Wen G. H., Li G. D., Wang J. N., Chang C. T., Sheng P., *Science* **292** (2001) 2462.
86. Schlitter R. R., Sed J. W., Gimzewski J. K., Durkan C., Saifullah M. S. M., Welland M. E., *Science* **292** (2001) 1136.

-
87. Chiang I. W., Brinson B. E., Smalley R. E., Margrave J. L., Hauge R. H., *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 1157.
88. Hernadi K., Fonseca A., B.Nagy J., Bernaerts D., Riga J., Lucas A.A., *Synth. Metals* **77** (1996) 31.
89. Badow S., Asaka S., Zhao X., Ando Y., *Appl. Phys. A* **67** (1998) 23.
90. Hiura H., Ebbesen T. W., Tanigaki K., *Adv. Mater.* **7** (1995) 275.
91. Ebbesen T. W., Ajayan P. M., Hiura H., Tanigaki K., *Nature* **367** (1994) 519.
92. Mawhinney D. B., Naumenko V., Kuznetsova A., Jates J. T. Jr., Liu J., Smalley R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 2383.
93. Satishkumar B. C., Govindaraj A., Mofokeng J., Subbanna G. N., Rao C. N. R., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** (1996) 4925.
94. Hamon M. A., Chen J., Hu H., Chen Y., Itkis M. E., Rao A. M., Eklund P. C., Haddon R. C., *Adv. Mater.* **11** (1999) 834.
95. Chen Y., Haddon R. C., Fang S., Rao A. M., Eklund P. C., Lee W. H., Dickey E. C., Grulke E. A., Pendergrass J. C., Chavan A., Haley B. E. Smalley R. E., *J. Mater. Res.* **13** (1998) 2423.
96. Hamwi A., Alvergnat H., Bonnamy S., Beguin F., *Carbon* **35** (1997) 723.
97. Lu K. L., Lago R. M., Chen Y. K., Green M. L. H., Harris P. J. F., Tsang S. C., *Carbon* **34** (1996) 814.
98. Stepanek I., Maurin G., Bernier P., Gavillet J., Loiseau A., Edwards R., Jaschinski O., *Chem. Phys. Lett.* **331** (2000) 125.
99. Zhang Y., Shi Z., Gu Z., Iijima S., *Carbon* **38** (2000) 2055.
100. Iijima S., Ajayan P. M., Ichihashi T., *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 3100.
101. Saito Y. et al., *Chem. Phys. Lett.* **204** (1993) 277.
102. Shi Z. et al., *Solid State Commun.* **97** (1996) 371.
103. Ugarte G., *Chem. Phys. Lett.* **98** (1992) 596.
104. Lozovik Y. E., Popov A. M., *Phys. Lett.* **189** (1994) 127.
105. Eletskii A. V., Smirnov B. M., *Usp. Fiz. Nauk.* **165** (1995) 977. [*Phys. Usp.* **38** (1995) 935.]
106. Hui H. et al., *Nature* **367** (1994) 148.
107. Fonseca A., Hernadi K., B.Nagy J., Lambin Ph., Lucas A. A., *E-MRS spring Meeting '95, Symposium K, Strasbourg, France, May 22-26, 1995.*
108. Hernadi K., Fonseca A., B.Nagy J., Bernaerts D., Supercarbon. Synthesis, Properties and Applications, Springer Series in Material Science 33., p. 81-97, Eds. Yoshimura S., Chang R. P. H.
109. Hernadi K., Fonseca A., B.Nagy J., Bernaerts D., Fudala A., Lucas A. A., *Zeolites* **17** (1996) 416.
110. Nanai L., Vajtai R., Hevesi I., Jelski D. A., George T. F., *Thin Solid Films* **227** (1993) 13.
111. Nanai L., Hevesi I., Bunkin F. V., Luk'yanchuk B. S., Morozova E. A., *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 2633.
112. Vajtai R., Janicsko-Csaty J., Thien-Nga L., Bonard L.-M., Forro L., *AIP Conf. Proc.* **486** (1999) 226.
113. Allen G. C., Curtis M. T., Hooyer A. J., Tucker P. M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 1525.
114. Sexton B. A., Hughes A. E., Turney T. W., *J. Catal.* **97** (1986) 390.
115. Zsoldos Z., Guczi L., *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 9393.
116. Riva R., Miessner H., Vitali R., Del Piero G., *Appl. Catal. A.* **196** (2000) 111.

117. Wester D. A., Linden G., Bonzel H. P., *Appl. Surf. Sci.* **26** (1986) 335.
118. Dunvenhage D. J., Coville N. J., *Appl. Catal. A* **153** (1997) 43.
119. Zhu Y., Yi T., Zheng B., Cao L., *Appl. Surf. Sci.* **137** (1999) 83.
120. Yao N., Lordi V., Ma S. X. C., *J. Mat. Res.* **13** (1998) 2432.
121. Ikazaki F., Ohshima S., Uchida K., Kuriki Y., Hayakawa H., Yumura M., Takahashi K., Tojima K., *Carbon* **32** (1994) 1539.
122. Kelemen S. R., *Appl. Surf. Science* **28** (1987) 439.
123. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P., *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Kiricsi Imre egyetemi tanárnak, hogy tanszékén biztosította a szükséges feltételeket, tanácsokat adott a gyakorlati munka során, illetve a Ph.D. dolgozat elkészítésekor.

Köszönet illeti témavezetőimet, Dr. Hernádi Klára egyetemi docent és Dr. Kónya Zoltán egyetemi tanársegédet, akik nélkülözhetetlen segítséget nyújtottak feladataim elvégzéséhez.

Köszönetet szeretnék mondani az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék valamennyi munkatársának, amiért megteremtették azt a légkört, amiben dolgoztam.